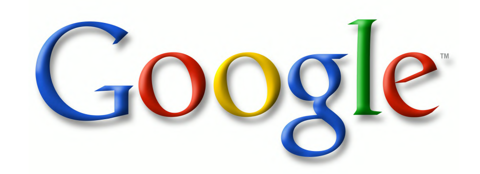



UC-NRLF
B 3 959 083



Band 35. *Heft 1.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Göttingen, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 30. April 1903. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.

Inhalt.

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Literaturübersicht.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Göttingen, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Fünfunddreissigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1903.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 30. April 1903.

Heft 2.

Ausgegeben am 21. Mai 1903.

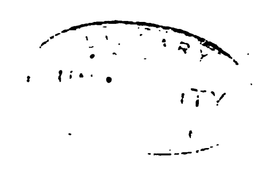
Heft 3.

Ausgegeben am 20. Juni 1903.

Heft 4.

Ausgegeben am 8. Juli 1903.

Literaturübersicht.



Über die Wismutalkalithiosulfate.

Von

OTTO HAUSER.

Die ersten Angaben über Wismutthiosulfat rühren von CARNOT her.[1] Dieser erhielt aus einer mit Natriumthiosulfat versetzten Lösung von Wismutchlorid durch Zugabe von Alkohol und Kaliumchlorid einen gelben Niederschlag, dem er die Formel $Bi_2(S_2O_2)_3$. $3K_2S_2O_3.2HO_2$ beilegte, ohne indessen analytische Belege hierfür zu geben und empfahl ihn zugleich zur qualitativen und quantitativen Abscheidung von Kalium. Seither ist diese ziemlich bemerkenswerte Reaktion ohne Beachtung geblieben.

Die nachstehenden Versuche wurden angestellt, um die Angaben CARNOTS zu prüfen, die sich in der Tat als im wesentlichen richtig erwiesen. Weiterhin ergab sich jedoch dabei, daſs die von demselben beschriebene gelbe Substanz einer interessanten Gruppe von Wismutverbindungen angehört, deren allgemeines Verhalten hier zunächst charakterisiert werden möge.

Wenn Lösungen von Wismutsalzen mit Alkalithiosulfaten versetzt werden, so färben sie sich allgemein intensiv gelb und unterscheiden sich dann von denen der übrigen anorganischen Wismutsalze dadurch, daſs sie auch bei sehr weitgehendem Zusatz von Wasser völlig klar bleiben; wird aus einer Wismutsalzlösung durch Wasser erst basisches Salz gefällt und dann Natriumthiosulfat zugegeben, so entsteht sofort eine klare gelbe Lösung. Es können aus solchen Lösungen die betreffenden Salze in festem Zustande erhalten werden, von denen im Nachstehenden folgende beschrieben werden.

---

[1] *Compt. rend.* **83**, 338.

$Bi(S_2O_3)_3K_3 . {}^1/_2 H_2O$	$Bi(S_2O_3)_3Cs_3$
$Bi(S_2O_3)Rb_3 . 1 H_2O$	$Bi(S_2O_3)_3Na_3$
$Bi(S_2O_3)_3Rb_3 . {}^1/_2 H_2O$	$[Bi(S_2O_3)_3]_2Ba_3$.

Diese Salze lösen sich in Wasser wieder, ohne damit die für Wismutsalze so charakteristischen basischen Niederschläge zu geben, und sie bilden mit dieser Reaktion anscheinend eine scharfe Ausnahme von allen übrigen löslichen Wismutsalzen. In Wirklichkeit sind ihre wässerigen Lösungen jedoch gleichfalls hydrolysiert. Sie reagieren gegen Lakmus und Methylorange sauer, auch wenn die Salze sorgfältig von jeder Spur fremder Säure befreit worden sind, und scheiden in diesem Falle, wenn auch nur in sehr geringem Maſse, basisches Salz ab; die Anwesenheit schon sehr kleiner Mengen freier Mineralsäuren verhindert natürlich diese Abscheidung. Immerhin ist jedoch der Grad der hydrolytischen Zersetzung gegenüber dem Verhalten sonstiger Wismutsalze ein so geringer, daſs er die Annahme eines besonderen komplexen Anions $Bi(S_2O_3)_3^{III}$ fordert. Für diese Annahme spricht zunächst die Zusammensetzung der oben aufgezählten Verbindungen, die alle als Salze dieses gemeinsamen Anions erscheinen. Es pflegt in ähnlichen Fällen als besonders entscheidend für die Existenz einer komplexen Metallsäure die Bildung unlöslicher Schwermetallsalze angesehen zu werden. Die vorliegenden Verbindungen werden nun allerdings durch Blei-, Quecksilber- und Kupfersalze gefällt. Es entsteht dabei aber nie das entsprechende Schwermetallsalz, sondern die Reaktion verläuft in jedem Falle komplizierter unter teilweiser Bildung der betreffenden Thiosulfate. Dagegen kann aus der Lösung des Natriumsalzes durch Umsetzung mit Baryumchlorid das Baryumsalz mit der zu erwartenden Zusammensetzung $Ba_3[Bi(S_2O_3)_3]_2$ erhalten werden.

Die Annahme eines komplexen Anions $Bi(S_2O_3)_3^{III}$ vermag noch durch folgende Gründe gestützt zu werden.

In 10 % Ammonchlorid oder Natriumchloridlösung lösen sich die Salze mit nur ganz geringer Trübung von BiOCl auf. Wird die konzentrierte Lösung mit Wasser verdünnt, so nimmt die Menge des abgeschiedenen Oxychlorids nur sehr langsam zu, so daſs nach Zugabe des 5—6fachen Volums Wasser nur ein kleiner Bruchteil des anwesenden Wismuts ausgefallen ist und diese Fällung wird auch bei sehr starker Verdünnung nie vollständig. Als näherer Beleg für dieses Verhalten wurde folgender Versuch angestellt: 0.3871 g $Bi(S_2O_3)_3K_3$ wurden in 20 ccm 10 % NH_4Cl-Lösung aufgelöst und

mit destilliertem Wasser auf 1000 ccm gebracht. Das abgeschiedene Wismutoxychlorid enthielt nach und nach mit 200 ccm Wasser ausgewaschen 0.086 g Wismut = 70 % der berechneten Menge, während die eigentlichen Wismutsalze unter solchen Umständen völlig quantitativ gefällt werden.

Schwerlösliche Orthosalze des Wismuts, wie z. B. Wismutrubidiumchlorid oder Wismuttrijodid lösen sich in Natriumthiosulfat leicht auf; andererseits bildet das schwerlösliche Baryumthiosulfat mit neutraler Wismutnitratlösung eine klare gelbe Lösung des Salzes $[Bi(S_2O_3)_3]_2Ba_3$. Die Konzentration des Wismutions im ersten Falle findet also durch den Thiosulfatzusatz, im anderen Falle die Konzentration des Thioschwefelsäureions durch den Zusatz von Wismution eine Änderung.

Durch die Untersuchung der Konzentrationsänderungen an den Elektroden während der Elektrolyse konnte bisher ein sicherer Aufschluſs über die Art der in den Lösungen dieser Salze vorhandenen Ionen nicht erlangt werden.

Nach dem Vorstehenden kann an der Existenz eines komplexen Metallsäureions in den wässerigen Lösungen der vorliegenden Verbindungen kein Zweifel sein. Die Festigkeit desselben ist jedoch nur eine sehr geringe. Wie oben erwähnt, wird es schon durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Wismutthiosulfates gespalten, wenn auch nur in geringem Grade. Alle Alkalien scheiden daraus das Wismut vollständig als Hydroxyd ab; schon Anilin vermag aus einer Wismutthiosulfatalkalilösung BiO(OH) zu fällen. Auſserdem zersetzen sich die wässerigen Lösungen der Salze schon nach sehr kurzer Zeit unter Abscheidung von Wismutsulfid. Aus diesem Grunde ist auch eine exakte Ausmessung der in ihnen vorliegenden Verhältnisse unterblieben. Die Geschwindigkeit dieser Zersetzung wird durch Alkohol stark verzögert.

Wismutnatriumthiosulfat,
$Bi(S_2O_3)_3Na_3$.

Dieses Salz ist in der gelben Flüssigkeit enthalten, welche man durch Vermischen von Wismut- und Natriumthiosulfatlösungen erhält. Sind solche Lösungen in dem stöchiometrischen Verhältnis, welches der Formel $Bi(S_2O_3)_3Na_3$ entspricht, hergestellt, so bleiben sie beim Zusatz von Alkohol bis zum doppelten ihres Volums völlig klar; beim weiteren Zusatz von Alkohol oder beim Abkühlen auf

—15 fällt die obige Verbindung in öligen gelben Tropfen aus, die in Berührung mit ihrer Mutterlauge nicht zur Krystallisation zu bringen sind. Zur Darstellung desselben wurde Wismutnitrat mit einem Überschufs von Natriumthiosulfat zerrieben. Es bildet sich dabei eine gelbe Flüssigkeit, aus der ein Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser das Wismutnatriumthiosulfat aufnimmt. Die alkoholische Lösung ist relativ haltbar. Wismutnitrat bezw. Oxynitrat und Natriumsulfat bleiben zurück. Man fällt nun im Scheidetrichter mit Alkohol und trennt die ausgefallene gelbe Flüssigkeit von der überstehenden Lösung. Auf dem Tonteller über Schwefelsäure erhält man aus ihr gut ausgebildete orangegelbe Krystalle, die, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $Bi(S_2O_3)Na_3$ besitzt. Durch Umkrystallisation lassen dieselben sich nicht reinigen, da Wasser sofort Wismutsulfid abscheidet. Auch beim längerem Aufbewahren der festen Substanz tritt diese Zersetzung ein und bewirkt ihre Rotfärbung. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen jedoch über ihre Zusammensetzung keinen Zweifel. Für die Formel $Bi(S_2O_3)_3Na_3$ berechnen sich

	Bi	Na
Berechnet:	33.95	11.27
Gefunden:	33.1	11.7

0.3189 g Substanz gaben 0.1160 g Na_2SO_4.
0.3189 g „ „ 0.1303 g Bi_2S_3.

Leicht löslich in 50 % Alkohol sind auch das Ammonium und das Lithiumsalz.

Wismutthiosulfatkalium,
$Bi(S_2O_3)_3K_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$.

Zur Reindarstellung dieses Salzes werden 10 g Wismutoxyd in 30 ccm Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung rasch solche von 9 g Kaliumchlorid in 20 ccm, und von 30 g Natriumthiosulfat in 50 ccm Wasser zugegeben. Sind diese Lösungen vorher auf ca. 8° abgekühlt worden, so scheiden sich sofort nach dem Vermischen gut ausgebildete Krystalle ab. Diese Abscheidung wird durch 250 ccm Alkohol vervollständigt, der mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert ist, um die Bildung von Wismutoxychlorid zu vermeiden. Der sehr voluminöse Niederschlag wird nun abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, der zur Entfernung überschüssigen Wismut-

chlorids zunächst wieder mit konzentrierter Salzsäure etwas angesäuert ist. Hernach wird bis zum Verschwinden der Salzsäure Reaktion mit reinem Alkohol gewaschen. Man erhält so nach dem Trocknen 25 g = 80 % der berechneten Ausbeute von obiger Verbindung in ziemlich reinem Zustand. Solange dieselbe noch Spuren von Salzsäure bezw. Wismutoxychlorid enthält, beginnt sie sich schon nach Verlauf eines Tages zu zersetzen. Zur völligen Reinigung werden 10 g in dem erforderlichen Wasser, ca. 200 ccm, gelöst und die filtrierte Lösung mit dem doppelten Volum Alkohol erneut gefällt und zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Man erhält so das Wismutkaliumthiosulfat in völlig reinem Zustand als ein gelbes Pulver, das unter dem Mikroskop nur undeutlich krystallisiert erscheint. Es läſst sich jedoch durch langsames Krystallisieren in gut ausgebildeten prismatischen Nadeln erhalten. In ganz reinem Zustande läſst es sich monatelang ohne jede Spur von Zersetzung aufbewahren.

Die Analyse der über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz führt zu der Formel:

$$Bi(S_2O_3)_3K_3.{}^1/_2H_2O.$$

	Bi	S	K	H_2O
Berechnet:	31.07	28.66	17.48	1.8
Gefunden:	31.1	28.60	17.37	0.9

0.7821 g Substanz ergaben 0.2802 g Bi_2S_3 und 2835 g K_2SO_4; 0.3362 g erfordern 15.0 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung, 2.2700 g verloren über P_2O_5 0.0206 g.

Das Wismutkaliumthiosulfat ist schon von Carnot hergestellt und mit einem um $^1/_2$ Mol höheren Wassergehalt beschrieben worden. In der Tat enthält der feinpulverige Niederschlag in lufttrockenem Zustand mehr Wasser, als der Formel $Bi(S_2O_3)_3K_3.{}^1/_2H_2O$ entspricht. Über Chlorcalcium verliert er dasselbe zum teil, und zwar sind die so erhaltenen Gewichtsdifferenzen ziemlich proportional den zugehörigen Zeiten. Der Rest des Wassers entweicht erst im Vakuum über P_2O_5. Der so bestimmte Wassergehalt und die bei der Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz erhaltenen Zahlen stimmen am besten zu der oben gegebenen Formel.

In Wasser ist die Verbindung nur mäſsig löslich, 100 ccm der bei 2° gesättigten Lösung enthalten 3.5 g, der bei 18° gesättigten Lösung ca. 7 g davon. Bei dieser letzteren Temperatur zersetzen sich die Lösungen schon ziemlich rasch.

Weit haltbarer als die Lösungen des Salzes in reinem Wasser sind solche in manchen Alkalisalzen. Natriumthiosulfatlösung nimmt wesentlich gröfsere Mengen als Wasser auf. Die so erhaltenen Lösungen reagieren völlig neutral und bleiben auch beim äufsersten Verdünnen klar, man erhält aus ihnen durch Fällen mit Alkohol immer nur wieder das Salz $Bi(S_2O_3)_3K_3.{}^1/_2H_2O$, obgleich die Löslichkeitserhöhung durch Thiosulfat auf die Bildung eines thiosulfatreicheren Komplexes hinzudeuten scheint.

In der wässerigen Lösung des Kaliumwismutthiosulfates läfst sich die Thiosulfatgruppe nicht mit Jod titrieren. Jedoch vollzieht sich diese Reaktion sehr leicht und quantitativ, wenn dasselbe statt mit Wasser mit konz. Jodkaliumlösung aufgenommen wurde. Solche Lösungen sind infolge Bildung des Salzes BiJ_4K rot gefärbt, Alkohol fällt nur einen Teil des angewendeten Wismutkaliumthiosulfats als solches wieder aus, ein Teil bleibt als Wismutkaliumjodid gelöst. Carnot hat die Fällung des Wismutkaliumthiosulfats als Mittel zur qualitativen und quantitativen Abscheidung des Kaliums empfohlen. In der Tat vereinigt die Reaktion manche Vorzüge für den qualitativen Nachweis in sich: den charakteristischen, gefärbten Niederschlag, eine gute Empfindlichkeit, sowie den Umstand, dafs sie durch Anwesenheit von Ammonium und Natriumsalz nicht gestört wird, da deren entsprechende Salze viel schwerer und immer nur als ölige Flüssigkeiten gefällt werden. In einer Lösung, die 1 g Chlorkalium in 250 ccm Wasser enthält, ist die Reaktion sehr scharf, undeutlich bei der Verdünnung 1 KCl : 500 und unbrauchbar bei der Verdünnung 1 KCl : 1000 Wasser.[1] Um Verwechselungen mit eventuell ausgeschiedenem Schwefel zu vermeiden, mufs der Niederschlag durch Wiederauflösen in Wasser auf Identität geprüft werden. Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums ist die Reaktion ganz unbrauchbar.

Aus dem Salze $Bi(S_2O_3)_3K_3.{}^1/_2H_2O$ wird durch Entwässern über P_2O_5 im Vakuum die wasserfreie Verbindung hergestellt. Dieselbe ist an Farbe und Aussehen gleich der wasserhaltigen.

Für $Bi(S_2O_3)_3K_3$

	Bi	S	K
Berechnet:	31.5	29.1	17.74
Gefunden:	31.4	28.9	17.65
		28.7	
		28.8	

[1] Wegen Ausführung der Reaktion siehe auch *Zeitschr. analyt. Chem.* 1897, 512.

0.6503 g Substanz gaben 0.2521 g Bi_2S_3.
0.6503 g Substanz gaben 0.2869 g K_2SO_4.
0.2530 g Substanz erforderten 11.1 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung.
0.3672 g Substanz erforderten 16.5 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung.
0.2713 g Substanz erforderten 12.1 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung.

Wismutrubidiumthiosulfate.

Rubidium bildet mit der Wismutthioschwefelsäure zwei Salze. Ein gelbes, $Bi(S_2O_3)_3Rb_3 . {}^1/_2H_2O$, dem Wismutkaliumthiosulfat an Farbe und Krystallform sehr ähnliches, und ein davon völlig verschiedenes braunes, $Bi(S_2O_3)_3Rb_3 \cdot H_2O$. Zu beiden existiert eine je gleich gefärbte wasserfreie Verbindung.

Gelbes Wismutrubidiumthiosulfat,
$Bi(S_2O_3)_3Rb . {}^1/_2H_2O$.

Zur Herstellung dieses Salzes verfährt man, wie beim Kaliumsalz ausgeführt wurde. Angewendet wurden 10 g Bi_2O_3, gelöst in 30 ccm Salzsäure 1.17, 12 g Rubidiumchlorid in 25 ccm Wasser und 30 g Natriumthiosulfat in 50 ccm Wasser. Gefällt wurde mit 300 ccm angesäuertem Alkohol. Die Ausbeute beträgt ca. 28 g. Das Rohprodukt kann durch Wiederauflösen in Wasser, Filtrieren und Fällen mit Alkohol völlig gereinigt werden. Man erhält so ein feines gelbes Krystallpulver, das, über Chlorcalcium getrocknet, die der Formel $Bi(S_2O_3)_3Rb_3 . {}^1/_2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung hat.

	S	H_2O
Berechnet:	23.75	1.11
Gefunden:	23.53	1.20

0.2150 g Substanz erforderten 7.9 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung.
1.5435 g Substanz verloren über P_2O_5 noch 0.0185 g H_2O.

Im Vakuum über P_2O_5 verliert das Salz das Krystallwasser und geht in das wasserfreie Wismutrubidiumthiosulfat $Bi(S_2O_3)_3Rb_3$ über.

	Bi	S	Rb
Berechnet:	26.10	24.04	31.82
Gefunden:	26.16	23.7	31.77
	26.13		

0.7482 g Substanz ergaben 0.2408 g Bi_2S_3.
0.7482 g Substanz ergaben 0.3728 g Rb_2SO_4.
0.2830 g Substanz ergaben 0.4860 g Bi_2SO_4.
0.2830 g Substanz ergaben 0.0910 g Bi_2S_3.

Braunes Wismutrubidiumthiosulfat,

$Bi(S_2O_3)_3Rb_3 \cdot H_2O$.

Wenn das gelbe Wismutrubidiumthiosulfat mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Eiswasser behandelt wird, so geht der Bodenkörper sehr rasch in ein braunes Salz der Zusammensetzung $Bi(S_2O_3)_3Rb_3H_2O$ über, unter gleichzeitiger Änderung der Krystallform. Aus den wässerigen Lösungen des braunen Salzes fällt durch Alkohol zunächst immer wieder das gelbe Salz. Die Analyse ergab die obige Formel

	Bi	S	Rb	H_2O
Berechnet:	25.45	23.48	31.28	2.19
Gefunden:	25.6	23.3	30.9	2.07
	25.88	23.56		

0.4562 g Substanz erforderten 16.0 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung.
0.2096 g Substanz erforderten 7.75 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung.
0.6231 g Substanz ergaben 0.1952 g Bi_2S_3.
0.6231 g Substanz ergaben 0.3014 g Rb_2SO_4.
0.5608 g Substanz ergaben 0.1784 g Bi_2S_3.
0.5420 g Substanz verloren im Vakuum über P_2O_5 0.0121 g H_2O.

Durch Trocknen über P_2O_5 wird das wasserfreie Salz erhalten; dasselbe besitzt die gleiche Farbe wie das eben beschriebene.

Die Lösungen des braunen Salzes sind natürlich identisch mit denen des gelben. Versuche, ein diesem Salz analoges Kalium- und Cäsiumsalz herzustellen, hatten keinen Erfolg.

Wismutcäsiumthiosulfat,

$Bi(S_2O_3)_3Cs_3$.

Dem gelben Wismutrubidiumthiosulfat und dem Kaliumsalz sehr ähnlich ist auch das Cäsiumsalz. Zur Darstellung dieses Salzes geht man von den Nitratlösungen aus. Eine konzentrierte wässerige Lösung von Cäsiumnitrat wird mit Lösungen von 8 g Wismutnitrat in der erforderlichen Menge 5 %iger Salpetersäure und von 24 g Natriumthiosulfat unter Zusatz von 250 ccm Alkohol gefällt. Der so erhaltene gelbe Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Alkohol noch zweimal in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Die Ausbeute beträgt 12 g. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, hat das Wismutcäsiumthiosulfat die Zusammensetzung $Bi(S_2O_3)_3Cs_3$. Es ist ein gelbes Krystallpulver von gröfserer Beständigkeit als das Kalium- und das Rubidiumsalz.

	Bi	Cs
Berechnet:	22.1	42.25
Gefunden:	22.9	41.7

Wismutbaryumthiosulfat,

$[Bi(S_2O_3)_3]_2Ba_3$.

Dieses wegen der theoretischen Auffassung der vorliegenden Verbindungsreihe interessante Salz konnte gleichfalls durch Umsetzung der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Baryumchlorid als ein feiner blaſsgelber Niederschlag erhalten werden. Die dazu nötigen Lösungen müssen in ziemlich verdünntem Zustande angewendet werden. 14 g Baryumchlorid in 200 ccm Wasser, 10 g Wismutoxyd in 30 ccm Salzsäure 1.17, 30 g Natriumthiosulfat in 150 ccm Wasser wurden vermischt und rasch mit Alkohol gefällt. Es darf nur soviel Alkohol zugesetzt werden, daſs eben eine geringe Menge des gelben Niederschlages ausgefällt wird. Anderenfalls verwandelt der äuſserst voluminöse Niederschlag die ganze Flüssigkeit in eine unfiltrierbare, gallertartige Masse. Der Niederschlag wird abfiltriert und erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol gewaschen, bis er keine Salzsäurereaktion mehr zeigt. Derselbe besteht unter dem Mikroskop aus gelben Partikelchen, die einheitlich sind, soweit sich das bei dem Mangel einer bestimmten Krystallstruktur überhaupt konstatieren läſst. Er kann nach der bei den anderen Salzen angewandten Methode nicht gereinigt werden, da Wasser weit stärker hydrolysiert als bei diesen. Die Analysen zweier verschiedener, nach obiger Vorschrift hergestellten Substanzen lassen jedoch keinen Zweifel bestehen, daſs ihnen wirklich die Verbindung $[Bi(S_2O_3)_3]_2Ba_3$ zu grunde liegt. Dieselben waren über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

	Bi	S	Ba
Berechnet:	27.76	25.6	27.46
Gefunden: I	—	24.9	27.10
II	27.1		28.5

I 0.2882 g Substanz ergaben nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Fällen mit $BaCl_2$ 0.5228 g $BaSO_4$.

I 0.8182 g Substanz ergaben mit H_2SO_4 gefällt 0.3750 g $BaSO_4$.

II 0.8065 g Substanz ergaben 0.3909 g $BaSO_4$.

II 0.8065 g Substanz ergaben 0.2685 g Bi_2S_3.

In Wasser löst sich Baryumwismutthiosulfat mit stark saurer Reaktion und unter Abscheidung eines basischen Thiosulfats, daneben lassen sich unter dem Mikroskop vereinzelte Krystalle von Baryumthiosulfat konpatieren. Die reine Substanz ist ziemlich haltbar. In feuchtem Zustand zersetzt sie sich rasch unter Bildung von Wismutsulfid und Baryumsulfat.

Bemerkt möge hier noch werden, dafs dem Antimontrioxyd die Fähigkeit zur Bidung analoger Thiosulfatverbindungen zukommt.

Charlottenburg, Anorg.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1903.

Über die Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform.

Von

J. Mc Crae und W. E. Wilson.

Mit 1 Figur im Text.

Es ist schon gezeigt worden,[1] dafs Ammoniak sich zwischen Wasser und Chloroform in einem Verhältnis verteilt, welches von der Konzentration nicht unabhängig ist. Bekanntlich folgt Ammoniak dem Henryschen Gesetz bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei höheren Temperaturen aber folgt dieses, sowie auch Schwefeldioxyd, jenem Gesetz, und so war es interessant, zu untersuchen, wie sich das Schwefeldioxyd bei der Verteilung verhält. Die folgenden Resultate sind in der Weise erhalten, dafs eine abgemessene Menge einer frisch bereiteten wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd mit so viel Wasser vermischt wurde, dafs die Lösung im Ganzen aus 50 ccm Flüssigkeit bestand, und diese wurde mit 50 cbcm Chloroform in einem Scheidetrichter im Thermostat bei 20° durchgeschüttelt. Nachdem das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, — was sehr schnell vor sich geht —, wurden die zwei Schichten getrennt, bekannte Volumina der wässerigen Lösung wurden alsdann verdünnt und zu einem bekannten Überschufs von Jodlösung zugesetzt, worauf das noch freie Jod mit $n/20$-Thiosulfat zurücktitriert wurde. Wir überzeugten uns, dafs Schwefeldioxyd in Chloroform sich gut bestimmen läfst durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung bekannten Gehalts Jod und Zurücktitrieren des unverbrauchten Jods. In dieser Weise wurde die Konzentration des Schwefeldioxyds in der Chloroformlösung bestimmt. Da die zugesetzte Menge Schwefeldioxyd genau bekannt war, hatten wir immer eine Kontrole der Resultate.

[1] Dawson und Mc Crae, *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 1239; 79 (1901), 493.

Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder. Unter c_1 findet sich die Konzentration des Schwefeldioxyds in der wässerigen Lösung ausgedrückt in Grammen pro Liter, unter e_1 dieselbe in Äquivalenten ($^1/_2 SO_2$) pro Liter, unter c_2 die Konzentration in der Chloroformlösung in Grammen pro Liter, und unter e_2 die letztere in Äquivalenten pro Liter. Endlich unter Verteilungskoëffizient steht das Verhältnis c_1/c_2 bezw. e_1/e_2.

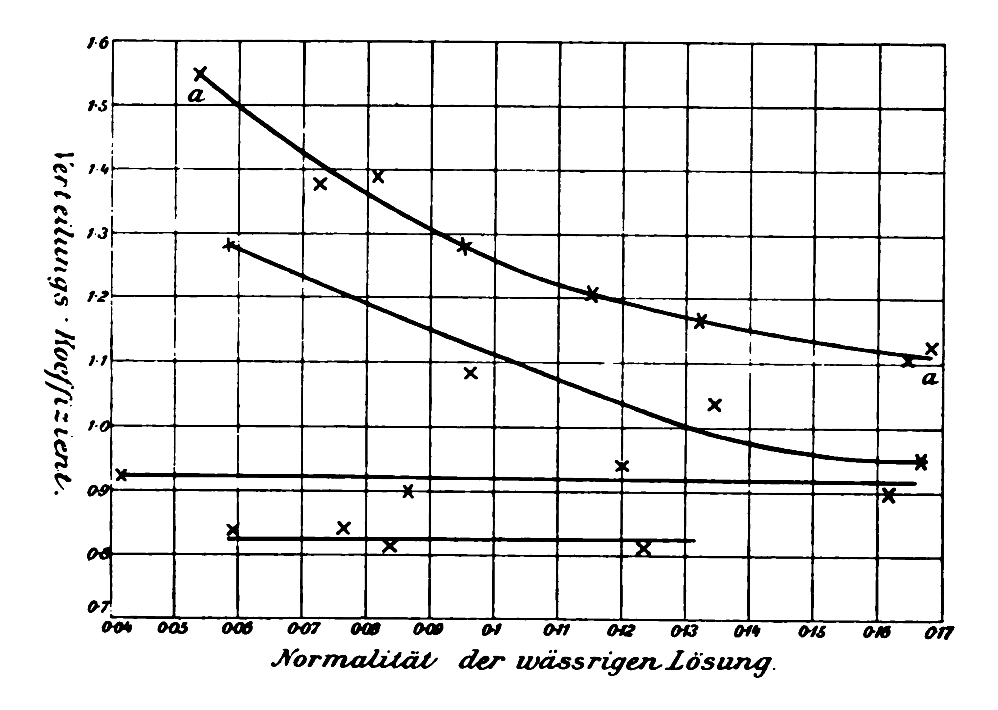
Tabelle I.

c_1	e_1	c_2	e_2	Verteilungs-koëffizient
1.738	0.05426	1.123	0.03505	1.55
1.753	0.05473	1.122	0.03503	1.56
2.326	0.07263	1.704	0.05320	1.37
2.346	0.07324	1.703	0.05320	1.38
2.628	0.08206	1.897	0.05924	1.38
3.039	0.09488	2.395	0.07478	1.27
3.058	0.09548	2.385	0.07447	1.28
3.686	0.1151	3.063	0.09563	1.20
3.735	0.1166	3.062	0.09561	1.22
4.226	0.1319	3.626	0.1132	1.17
5.269	0.1645	4.798	0.1498	1.10
5.372	0.1678	4.813	0.1503	1.12
6.588	0.2057	6.183	0.1930	1.07
31.92	0.9968	33.84	1.056	0.94
33.26	1.038	37.25	1.163	0.89

Diese Resultate lassen erkennen, dafs der Verteilungskoëffizient zwar von der Konzentration abhängig ist, dafs er aber einem konstanten Wert zustrebt, wenn die Konzentration sich vergröfsert. Bemerkenswert ist, dafs, wenn die Konzentration kleiner als etwa 0.6 normal ist, die wässerige Lösung die gröfsere Proportion des Schwefeldioxyds enthält, während bei gröfseren Konzentrationen die Chloroformlösung die konzentriertere ist. Weiter ist es bemerkenswert, dafs die Variation des Verteilungskoëffizienten mit der Konzentration im entgegengesetzten Sinne als bei Ammoniak verläuft. Die Resultate sind leicht verständlich, wenn man annimmt, dafs nur undissoziiertes Schwefeldioxyd im Chloroform löslich ist und die HSO_3'- und SO_3''-Ionen unlöslich sind. Wenn die Konzentration fällt, wächst die relative Dissoziation und folglich ist die zur Dissoziation fähige Substanz (SO_2 oder H_2SO_3) proportionalsweise kleiner; daher bleibt eine gröfsere Proportion des Schwefeldioxyds — undissoziiertes und dissoziiertes — in dem Wasser gelöst. Dieselbe

Annahme erklärt weiter, warum wir zu einem angenähert konstanten Wert für den Verteilungskoëffizienten gelangen, wenn die Konzentration gröfser wird; in diesem Fall ist die Dissoziation relativ klein, und da fast die ganze Menge als SO_2 bezw. H_2SO_3 vorhanden ist, verteilt sich dies in einem konstanten Verhältnis.

Die oben mitgeteilten Resultate sind in der Figur mit *a* bezeichnet. Wegen Ersparnis des Raumes sind die letzten drei Versuche weggelassen. Als Abszisse sind die Äquivalentkonzentrationen



der wässerigen Schicht genommen und als Ordinaten die Verteilungskoëffizienten. Man erkennt, dafs links die Kurve steiler als rechts steigt, und dafs sie bei höheren Konzentrationen gegen die Abszissenachse fast parallel läuft.

Falls diese Annahme, dafs die Inkonstanz der Verteilungskoëffizient durch die elektrolytische Dissoziation bedingt ist, zutrifft, dann sollte sie durch Rückgang der Dissoziation vermindert werden. Dieser Rückgang kann durch Zusatz einer stark dissoziierten Säure bewerkstelligt werden und wir haben die Effekte eines solchen Zusatzes untersucht und zwar fanden wir, dafs der Verteilungskoëffizient dadurch herabgedrückt wird. Die Versuche wurden mit

Lösungen, die 0.05 normal, 0.1 normal, 0.2 normal und 0.4 normal in bezug auf Salzsäure waren, angestellt. Wir lassen die Resultate nun folgen.

Tabelle II.

Salzsäure-Konzentration	c_1	e_1	c_2	e_2	Verteilungs-koëffizient
0.05	1.86	0.0581	1.46	0.0456	1.28
0.05	3.076	0.0960	2.830	0.0884	1.08
0.05	4.277	0.1336	4.07	0.1271	1.04
0.05	5.340	0.1667	5.420	0.1692	0.96
0.1	1.25	0.0390	1.410	0.0440	0.88
0.1	1.324	0.0413	1.416	0.0442	0.93
0.1	2.78	0.0868	3.080	0.0962	0.90
0.1	3.86	0.1199	4.08	0.1275	0.94
0.1	5.161	0.1612	5.715	0.1784	0.90
0.2	1.268	0.0396	1.509	0.0471	0.84
0.2	1.914	0.0597	2.274	0.0710	0.84
0.2	2.464	0.0769	3.040	0.0949	0.81
0.2	3.967	0.1239	4.898	0.1530	0.81
0.4	1.202	0.0375	1.614	0.0504	0.79
0.4	1.894	0.0591	2.263	0.0706	0.83

Die Resultate mit den drei ersten Säurekonzentrationen sind in der Figur graphisch dargestellt. Wie man sieht, fällt in allen Fällen der Wert des Verteilungskoëffizienten unterhalb denjenigen bei Abwesenheit von Salzsäure, und zwar ist die Verminderung einigermaſsen proportional der vorhandenen Salzsäuremenge.

Es liegt auf der Hand zu fragen, ob diese Resultate verwendet werden können zur Lösung der Frage der Dissoziation der Schwefligesäure. Wir mochten aber nicht den Resultaten eine solche Genauigkeit zuerteilen, daſs es lohnenswert wäre, das Maſswirkungsgesetz darauf anzuwenden, und weiter würde es nötig sein zu wissen, in welchem Grad Salzsäure aus wässeriger Lösung von Chloroform absorbiert wird, um die genaue Konzentration des Wasserstoffions in der wässerigen Lösung zu kennen. Doch sei es nicht unerwähnt gelassen, daſs der Verteilungskoëffizient bei einer Konzentration von 0.16 norm. Schwefligesäure derselbe ist, wie bei einer Konzentration von 0.1 norm. Schwefligesäure und 0.05 normal Salzsäure, was nur dahin zu interpretieren ist, daſs bei solcher Konzentration von Schwefligesäure die Wasserstoffionkonzentration jedenfalls nicht sehr groſs ist.

Aus den letzten Resultaten würde es scheinen, als ob wir bei den Versuchen mit den konzentriertesten Lösungen ohne Salzsäure die untere Grenze des Verteilungskoëffizienten noch nicht erreicht hätten und dafs, wenn die Schwefligesäure überhaupt nicht mehr dissoziiert wäre, der Koëffizient bei etwa 0.8 liegen würde.

Walden und Centnerszwer haben neulich[1] gezeigt, dafs Schwefeldioxyd sich mit Jodkalium zu einer Verbindung vereinigt, welche zwar in Wasser zum gröfsten Teil zerfällt, jedoch einigermafsen existenzfähig ist. Wenn nun Schwefeldioxyd sich mit Salzsäure verbinden könnte, dann hätten wir einen erhöhten Verteilungskoëffizienten erwarten müssen; doch lassen unsere Resultate keine Spur einer solchen Erhöhung erkennen, obgleich vielleicht diese Erhöhung nur durch die gröfsere Depression wegen verminderter Dissoziation verdeckt war. Auch die Arbeit von Fox[2] weist darauf hin, dafs in manchen Salzlösungen Schwefeldioxyd löslicher ist als in Wasser, während in anderen es unlöslicher ist. Unsere Resultate deuten darauf hin, dafs vielleicht in Salzsäurelösung Schwefeldioxyd weniger löslich ist als in reinem Wasser.

Wir beabsichtigen, später die Einflüsse von Salzen auf diese Verteilung zu untersuchen.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 432.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 458.

East London Technical College and Yorkshire College, Leeds, Februar 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1903.

Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure II.[1]

Von

EDUARD JORDIS und E. H. KANTER.

3. Die sogenannte kolloidale gelöste Kieselsäure.

Gieſst man verdünnte Lösungen von Alkalisilikaten in einem Zuge in ebenfalls verdünnte Säuren in solcher Menge ein, daſs ein Überschuſs an Säure oder auch an Alkali verbleibt, so scheidet sich keine Kieselsäure ab, sondern die Flüssigkeit bleibt klar. Je nach den gewählten Verhältnissen beginnt die Lösung nach einiger Zeit zu opalisieren und gelatiniert langsam, ein Vorgang, den Wärme und Annäherung an neutrale Reaktion beschleunigt, starke Verdünnung und besonders ein Überschuſs an Säure mehr und mehr verzögert. Bei zweckmäſsig gewählten Verhältnissen tritt überhaupt keine Gerinnung mehr ein.

Aus derartigen Lösungen gewann GRAHAM,[2] welcher diese Erscheinungen als erster genauer untersuchte, die sogenannte kolloidale Kieselsäure, indem er dies Flüssigkeitsgemisch gegen Wasser dialysierte. Es ging dann neben Chlornatrium anfangs Kieselsäure in das Wasser über, späterhin nur Chlornatrium und nach einigen Tagen war im Auſsenwasser kein Chlor mehr nachzuweisen. Daher muſste im Dialysator reine Kieselsäure in flüssiger Form zurückgeblieben sein. Die Voraussetzung für diese Schluſsfolgerung ist

---

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 455—460.

[2] *Lieb. Ann.* **121**, 1; *Pogg. Ann.* **114**, 187; **123**, 529; *Compt. rend.* **59**, 174; *Chem. News* **10**, 97; *Journ. prakt. Chem.* **94**, 347; *Am. Chem. Journ.* [4] **3**, 121; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, 178.

offenbar die, dafs Chlor und Natrium ganz gleichmäfsig in das Wasser hinein diffundieren. Ob sie zutrifft, hat weder GRAHAM, noch scheinbar einer der späteren Forscher geprüft; sie wurde als „selbstverständlich“ richtig vorausgesetzt. In der Tat ist sie es aber nicht, denn wir konnten schon durch die Flammenfärbung nachweisen, dafs so bereitete kolloidale Lösungen noch viel Natrium enthalten. Diese Lösungen nannte GRAHAM Hydrosole, im Gegensatz zu der einmal abgeschiedenen unlöslichen Gallerte, die er als Hydrogel bezeichnete. Heute nennt man Kolloide, die auch nach der Abscheidung löslich bleiben „Sole“: feste und gelöste Sole, solche, die sich nicht mehr lösen „Gele“: feste und gelöste Gele. Die Kieselsäurelösung GRAHAMS ist also ein gelöstes, die daraus erhaltene Gallerte das feste Gel.

GRAHAM hatte seine kolloidalen Lösungen sehr weitgehend eindampfen können, bis zu 12% und höher an SiO_2, ehe die Lösung gelatinierte. Andere Forscher, welche seine Versuche wiederholten, kamen teils zu ähnlichen, teils zu abweichenden Resultaten. Nur wenige konnten gleich hohe Konzentrationen erzielen.

Die kolloidalen Lösungen GRAHAMS zeigten die Eigenschaft an der Luft oder durch einige Blasen Kohlensäure oder einige Tropfen Säure zu gerinnen, sich aber in hermetisch verschlossenen Gefäfsen einige Zeit unverändert zu erhalten. Einige wenige Forscher behaupten dagegen, ihre kolloidalen Lösungen seien durch Säuren nicht, wohl aber durch Ammoniak zum Gerinnen gebracht worden; ja DOVERI[1] will daraus durch Alkalien Kristalle von $SiO_2 + OH = 3SiO_2.4H_2O$ im Vakuum erhalten haben.

Auf einem anderen Wege suchte GRIMAUX[2] zu besonders reinen kolloidalen Lösungen zu gelangen, nämlich durch Kochen des Methylesters $Si(OCH_3)_4$ mit Wasser. Dabei bekam er eine Flüssigkeit, die von der GRAHAMschen sehr abweichende Eigenschaften zeigte. Sie wurde durch Kohlensäure und andere Säuren nicht gelatiniert, liefs sich aber nicht über 2.26% konzentrieren, ohne zu erstarren.

Es ist uns nun gelungen, diese Verhältnisse klarzulegen.

Die Darstellung solcher wirklich alkalifreien Kieselsäurelösungen ist nämlich in der von GRAHAM angenommenen Zeit durch Dialyse nicht zu erreichen. Beobachtet man nur die Aufsenflüssigkeit, so

---

[1] *Ann.* [3] 21, 40.

[2] *Compt. rend.* 98, 1485.

ist allerdings, wie GRAHAM richtig angibt, anfangs Kieselsäure neben Chlornatrium nachweisbar, dann verschwindet die Kieselsäure und nach ca. 4—6 Tagen auch die Chlorreaktion. Prüft man nun aber den Inhalt des Dialysators, so findet man hier noch Chlor und Natron vor. Natürlich ist die Wassermenge, in die hineindialysiert wird, von Einfluſs auf die Resultate, die sich aber doch auch vorhersagen lassen. Denn die Diffussionsgeschwindigkeit muſs ja mit der abnehmenden Konzentration der Elektrolyte in der Innenflüssigkeit sinken, weil sie vom Konzentrationsgefälle abhängt. Also wird die Konzentration der in bestimmten Zeiträumen nach auſsen gelangten Stoffe schlieſslich unter die Grenze des analytischen Nachweises sinken, während innen noch beträchtliche Mengen derselben vorhanden sind. Die Prüfung auf Reinheit hat also stets an der nötigenfalls vorher einzuengenden Flüssigkeit im Inneren des Dialysators zu erfolgen und die bisherige Praxis ist als irreleitend zu verlassen. Derartige Prüfungen zeigen, daſs bei täglichem Wasserwechsel erst nach etwa 1—3 Wochen die Chlor-, nicht aber die Natriumreaktion verschwindet. Die Flammenfärbung ist erst nach 4—6 Wochen nicht mehr zu bemerken. Diese Zeiten gelten nur ungefähr und schwanken mit der Darstellung der Lösung. In stark saueren geht die Reinigung scheinbar schneller. Die natürlich sehr zeitraubenden vergleichenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Führt man nun in dieser Weise die Dialyse durch, so geht eine erhebliche Menge Kieselsäure mit durch die Membran, hat also nicht mehr die Eigenschaft der Kolloide, von ihr zurückgehalten zu werden. Zugleich verliert aber die angeblich lösliche Kieselsäure die Löslichkeit, und gerinnt im Dialysator, wenn nicht sehr verdünnte Lösungen von anfang an genommen wurden. Versucht man die gewonnene Flüssigkeit zu konzentrieren, so miſslingt das, sowohl in der Wärme, als im Exsikkator; stets tritt bei etwa 1.8—2.0 % SiO_2 Gelbildung ein. Die Dialyse wurde bei dieser Versuchsreihe im Arbeitssaal vorgenommen, wo immerhin Laboratoriumsdämpfe einwirken konnten. Bei einer anderen Reihe, über die gesondert berichtet werden wird und bei der diese Fehlerquelle vermieden wurde, trat schon bei 0.5—0.6 % SiO_2 Fällung von plattenförmiger Kieselsäure, aber keine Gelbildung ein.

Diese Zahlen nähern sich denjenigen, die durch Kochen reiner Gallerte am Rückfluſskühler erhalten wurden, wobei sich nach 14 Stunden 0.15 % SiO_2 im Filtrat vorfanden. Auch diese Gallerte war im Arbeitsraum hergestellt. Eine bei der eben ge-

nannten zweiten Versuchsreihe gewonnene noch reinere, ergab nach 10 stündigem Kochen nur 0.047 % SiO_2, nochmals gekocht nur 0.027 % SiO_2 im Filtrat. Eine weitere Versuchsreihe ist im Gange.

Wurde nun aber zu der dialysierten flüssigen Kieselsäure ein Tropfen Alkali oder Säure zugegeben, so konnte die Konzentration sogleich bis gegen 10 % an SiO_2 getrieben werden. Der gleiche Erfolg zeigte sich, wenn man beim Kochen der Gallerte dieselben Stoffe zugab.

Daraus folgt also unmittelbar, dafs die sogenannte kolloidale Kieselsäurelösung nur bei Gegenwart, wenn auch sehr geringer Mengen fremder Stoffe besteht, von denen wir bisher Natron, Kali, Mineralsäuren und organische Stoffe feststellen konnten; letztere bei einer Wiederholung der erwähnten Versuche von Grimaux.

20 g Äthylester $Si(OC_2H_5)_4$ = 6 g SiO_2 wurden mit einem Wittschen Rührer in 1 l heifsem Wasser verseift; als nach Verschwinden des Alkoholgeruches unter Ersatz des verdampfenden Wassers weiter gekocht wurde, bildete sich plötzlich Gallerte, trotzdem die Lösung nur 0.6 % SiO_2 enthalten konnte. Nach weiterem halbstündigem Erhitzen wurde filtriert und 100 ccm eingedampft. Dieselben hinterliefsen 0.1 % SiO_2, die sich aber beim Glühen vorübergehend schwärzten, also noch organische Substanz enthalten hatten. Bei Bestimmung der Leitfähigkeit rochen die platinierten Elektroden intensiv nach Aldehyd. Daraus folgt, dafs Grimaux, der bis 2.26 % konzentrieren konnte, noch gröfsere Mengen organischer Stoffe oder Alkalien aus dem Glase in seinen Lösungen gehabt haben mufs.

Alle unsere reinen kolloidalen Lösungen zeigten, aufser der Konzentrierbarkeit, dasselbe Verhalten gegen Reagentien, wie es Grimaux angibt. Weder Kohlensäure, noch Säuren noch Basen führten zur Gelbildung. Im Gegenteil! Durch sie wurde es möglich, viel weiter einzudampfen.

Daher enthält die sogenannte kolloidale Kieselsäurelösung überhaupt keine reine Kieselsäure, sondern irgendwelche Verbindung, über die allerdings vorerst nichts anderes ausgesagt werden kann, als dafs darin die Menge der Kieselsäure bedeutend überwiegt. Aufserdem mufste sie, weil ja sowohl Alkalien als auch Säuren reichlichere Lösung bewirken, ein amphoterer Stoff sein, wie es schon von anderen Forschern[1] angenommen worden ist.

---

[1] Walden, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901) III, 4201.

Der Versuch, eine Verbindung mit Salzsäure nachzuweisen, gelang auch auf zwei Wegen. Digerierte man nämlich auf verschiedene Weise gewonnene Kieselsäure mit Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade, nutschte ab und trocknete bei 150°, so daſs alle anhaftende Salzsäure entfernt wurde, so enthielt das getrocknete Pulver noch ca. 1.8 % Cl. Dieses konnte ja nun möglicherweise im Inneren der eingetrockneten Gallerteteilchen mechanisch eingeschlossen sein. Daher wurde eine Probe in einem Verbrennungsrohr mehrere Stunden erhitzt und gleichzeitig ein reiner trockener Luftstrom hindurch geleitet. Eine Vorlage mit Silbernitratlösung zeigte nur eine ganz geringe Trübung, aber keine wägbaren Mengen Chlorsilber, während Wasser aus dem Pulver entwichen war. Darauf wurden zwei verschiedene Proben vor dem Gebläse ½ Stunde heftig erhitzt und verloren, die eine 0.40 %, die andere 0.37 %. Nun wurden sie mit Wasser gekocht, an welches 1.50 % und 1.56 % Chlor abgegeben wurden; vorher fanden sich in vier Versuchen 1.4 %, 1.8 %, 1.8 %, 1.0 % Chlor. Dieser Körper stellt also offenbar irgend eine in der Hitze recht beständige Verbindung dar, die aber von Wasser glatt zerlegt wird.

In einem anderen Versuche wurden zu 20 ccm einer 0.15 % Kieselsäurelösung, welche in einem Leitfähigkeitsgefäſs der Kapazität 0.112 einen Widerstand von 2500 Ohm zeigte, 1 ccm = 0.649 mgr HCl gegeben. Der Widerstand sank sofort auf 480 Ohm, um innerhalb einer Viertelstunde um 32 % anzusteigen: 480, 530, 560, 585, 613, 629, 634 Ohm. Ein zweiter Kubikzentimeter ergab sofort und dauernd 245 Ohm.

Es trat also nach dem ersten Zusatz ein langsam verlaufender Vorgang auf, der am einfachsten als ein Verschwinden der schnellen $H^{\cdot}$-Ionen aufgefaſst wird, also als eine Salzbildung zwischen dem Siliciumhydroxyd und dem Chlorwasserstoff.

Berechnet man aus beiden Versuchen das Molekularverhältnis von $SiO_2 : HCl$, so ergibt der erstere bei 1.8 % Chlor 1 Cl : 32.3 SiO_2, der letztere bei 1 HCl : 42 SiO_2 die langsame Steigerung, bei 1 HCl : 21 SiO_2 keine Reaktion mehr. Der erstere Wert liegt also in der Mitte der zuletzt gefundenen. Es wird natürlich eine genauere Einengung der Grenzen durch weitere Messungen möglich sein, bei denen auch die Konzentration geändert werden kann, weil ja Salzsäure die Gallerte „verflüssigt", d. h. löst.

Der Nachweis ähnlicher Körper mit Basen, organischen Stoffen und dergleichen soll durch Bestimmung der Mengen Gallerte versucht werden, die durch gesteigerte Gaben bekannter Mengen von ihnen gelöst wird.

Auf jeden Fall kann aber schon jetzt gesagt werden, dafs das „Hydrosol“ der Kieselsäure, d. h. die angeblich in hohen Konzentrationen beständige flüssige Modifikation unter den Erscheinungsformen der reinen Kieselsäure gestrichen werden mufs.[1]

Zugleich mufs man die Frage aufwerfen, ob danach überhaupt die heutigen Ansichten über die Kolloide berechtigt sind, die ja als besondere Modifikation reiner Stoffe, z. B. Gold, Silber, Titansäure, Wolframsäure etc. betrachtet werden. Ein vorläufiges Studium der Literatur führte zu dem Ergebnis, dafs in keinem Falle Fremdkörper ausgeschlossen, in manchen Fällen aber nachgewiesen sind.[2] Es scheint demnach hier eine neue Art von Verbindungen vorzuliegen, über die gelegentlich mehr zu sagen sein wird.

Bemerkenswerter Weise hat schon im Jahre 1826 C. J. B. Karsten[3] in einer vergessenen, sehr interessanten Abhandlung seiner Überzeugung Ausdruck und durch Experimente auch genügende Stütze gegeben, dafs nur die Bildung von Siliciumhydroxydsäuresalzen die Erscheinungen zu erklären vermöge, die bei Vermischung von verdünnten Alkalisilikatlösungen mit Säuren bemerkt werden. Auch er weist schon darauf hin, dafs bei Titan-, Chrom- und Eisenoxyd ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, aber weniger ausgeprägt. (S. 356.) Er schreibt (S. 359) „dafs es die im Überschufs vorhandene Säure und nicht das Wasser ist, welches die Kieselerde gelöst erhält, geht daraus hervor, dafs die mit Säure im Überschufs versetzte Kieselflüssigkeit Salze bis zum völligen Sättigungspunkt auflösen kann, ohne das sich die Kieselerde abscheidet. Wendet man Salze an, welche in der etwas erhöhten Temperatur sich in bedeutend gröfserer Menge, als in der gewöhnlichen Temperatur in Wasser auflösen, so scheidet sich das Salz, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht aufgelöst halten kann, sowie die Temperatur sinkt, wieder ab, aber die Kieselerde bleibt in der Auflösung zurück. In der mit Salpetersäure versetzten Kieselflüssigkeit z. B. läfst sich durch Erwärmen so viel Salpeter auflösen, dafs ein grofser

[1] Vergl. auch A. Rosenheim u. A. Bertheim, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 432.

[2] Paal, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), II, 2195—2244; Henrich. Ebenda **36** (1903), I, 609—616.

[3] *Pogg. Ann.* **6** (1826), 351—361.

Teil beim Erkalten wieder in Krystallen anschiefst, ohne dafs sich die Flüssigkeit trübt und SiO_2 fallen läfst".

Ebenso könne man eine mit viel Salzsäure versetzte Lösung von Kieselfeuchtigkeit, bei möglichst niederer Temperatur mit Ammonkarbonat neutralisieren, ohne dafs Kohlensäure entweiche oder Gallerte ausfalle. Beides erfolge erst beim Erwärmen.

Diese merkwürdigen Angaben konnten noch nicht kontrolliert werden, da der eine von uns (J.) diese Abhandlung erst nach Abschlufs der vorher geschilderten Versuche zufällig auffand.

Erlangen, Chem. Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1903.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.

(III. Mitteilung.)

Von

L. Bruner und St. Tołłoczko.

Mit 3 Figuren im Text.

Inhalt: Einleitung: Versuchsmethoden. — Versuchsergebnisse: Einfluſs der Rührgeschwindigkeit. Einfluſs des Volum der Lösung auf die Auflösungskonstante. Einfluſs der Gipsart. Gültigkeit der logarithmischen Gleichung. — Theoretische Deutung.

I. Einleitung.

In unserer letzten Mitteilung[1] waren wir bereits bestrebt, die für die Auflösungsgeschwindigkeit maſsgebenden Faktoren einer experimentellung Prüfung zu unterziehen, und zwar was den Einfluß 1. der Rührgeschwindigkeit der Wassermenge, 2. des Lösungsvolumens anbetrifft. In erster Hinsicht wollten wir die Rührgeschwindigkeit steigern, um zu entscheiden: a) ob sich eine maximale Auflösungsgeschwindigkeit erreichen lassen wird und b) um die Art der Beeinflussung durch die Rührgeschwindigkeit näher kennen zu lernen. Die von uns früher angewandte Anordnung lieſs nicht zu, mehr als 400 Umdrehungen pro Minute zu erzielen. Wir haben deshalb eine zweifache andere Anordnung zur Ausführung gebracht.

Versuchsmethoden. Methode A. An der Achse einer kräftigen Zentrifuge, die von einem 1 HP-Elektromotor betrieben wurde, ist ein starker eiserner Zylinder befestigt worden, in dessen Inneren ein groſses (ca. 4.5 l), dickwandiges Erlenmeyersches Becherglas ver-

---

[1] Z. anorg. Chem. 28, 314.

mittels stark geprefster Sägespäne und passenden Deckels fest eingebettet worden ist. Durch Anwendung eines konischen Becherglases wurde das Ausspritzen des Wassers während der Umdrehung verhindert. Die zu lösenden Körperplatten — wir haben zu diesen Versuchen ausschliefslich Alabaster und Marienglas verwendet — sind in kleine Zinkkasten eingesetzt und an den Enden zweier eiserner Halter befestigt worden; die in das Becherglas eingesenkten eisernen Halter sind an starke fest eingemauerte Stative angeschraubt

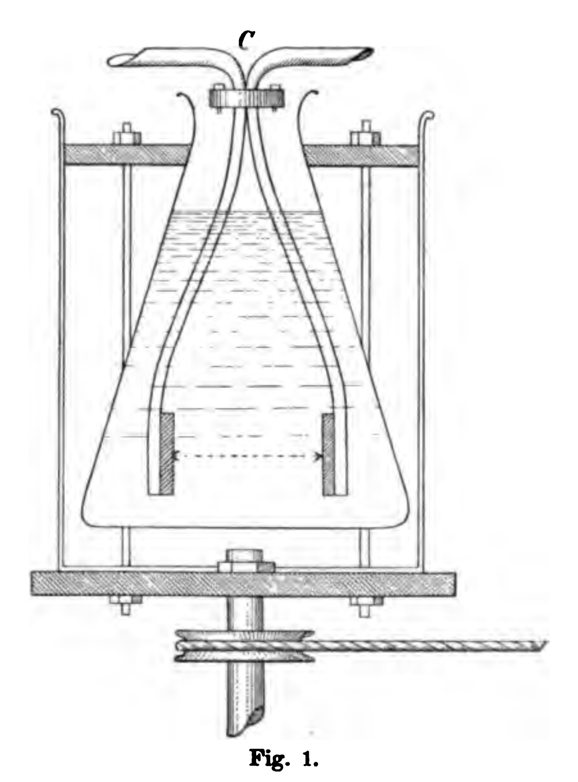


Fig. 1.

worden. Die Tourenzahl des Schwungrades konnte mit einem Tourenzähler genau bestimmt werden und betrug in maximo ca. 100 Umdrehungen pro Minute, was nach dem Verhältnis der Durchmesser des Rades und der Achse ca. 950 Umdrehungen für die Zentrifuge selbst ergibt. Die lineare Geschwindigkeit des vorbeigeführten Wassers hat einen entscheidenden Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit: je nachdem die Alabasterplatten in der Mitte des Wasserkegels oder in seinen äufseren Teilen angebracht werden,

können ganz verschiedene Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten beobachtet werden, wie dies z. B. in der Tabelle 1 zu ersehen ist.[1]

Tabelle 1.

Volum = 4500 cm³. C = 0.1047 g $CaSO_4$ in 50 cm³. f = 14.8 cm². T = 25°. Tourenzahl = 760.

a) Abstand der Platten von einander ca. 1 cm.

t	x	$C-x$	D
0	0.0018	0.1029	—
0.50	0.0057	0.0990	0.00227
1.00	0.0089	0.0958	0.00210
1.50	0.0120	0.0927	0.00206
			0.00214

b) Abstand der Platten von einander ca. 15 cm.

t	x	$C-x$	D
0.50	0.0127	0.0920	0.00757
0.75	0.0185	0.0862	0.00758
1.00	0.0241	0.0806	0.00767
1.25	0.0298	0.0749	0.00786
			0.00767

In den Versuchen daher, wo wir auf die Ermittelung der Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit bedacht waren, haben wir immer die Alabasterplatten in derselben Entfernung von 14—15 cm gebracht. Dies geschah dadurch, daſs wir den Stangen die oben gezeichnete Form gegeben und sie immer so in das Wasser eingesenkt haben, daſs sich die zwei gegenüberstehenden Stangen in den Punkten C berührt haben.

Wegen der Reibung des Wassers steigt die Temperatur während der Umdrehung nicht unbeträchtlich an, besonders bei den Versuchen mit groſser Drehungsgeschwindigkeit. Bei kleineren Drehungsgeschwindigkeiten hoben sich die Erwärmung durch Reibung und Abkühlung durch Wärmestrahlung teilweise auf. Der Temperaturänderung wurde dadurch Rechnung getragen, daß gröſsere Zeitintervalle immer in kleinere Zeitintervalle von 3—5 Minuten Dauer geteilt worden sind: bei der gröſsten Geschwindigkeit ist die Zentrifuge ununter-

[1] In den Tabellen ist die frühere Bezeichnung beibehalten: f — die Gesamtoberfläche der Platten, C — die Konzentration der gesättigten Lösung, x — die Konzentration für die Zeit t, t — die Zeit in Stunden,

$$D = \frac{1}{ft} \log \frac{C}{C-x}.$$

brochen nie länger als 3 Minuten im Gange gewesen. Am Anfang eines jeden Zeitintervalls wurde die Temperatur auf ebensoviel unterhalb 25° gebracht, als sie nach der Drehung oberhalb 25° steigern sollte — was durch Vorversuche ermittelt worden ist — so dafs als mittlere Temperatur jedes Zeitintervalles 25° gelten kann. Bei diesem Verfahren, das nur etwas zeitraubend ist, lassen sich sehr konstante Geschwindigkeitskoëffizienten erzielen, woraus die Konstanz der mittleren Versuchstemperatur hervorgeht.

Methode B. Da wir bei der oben angegebenen Anordnung nicht mehr als 1200 Umdrehungen pro Minute erzwingen konnten und auch das Arbeiten mit so grofsen Wassermengen weder bequem noch genau ist, so haben wir noch eine andere Anordnung zur Anwendung gebracht (Methode B). Diese Anordnung ist aus der Zeichnung (Fig. 2) zu ersehen. A ist ein aus Messing verfertigter Zylinder (Höhe 9.5 cm, Durchmesser 9.0 cm), an dem in b ein ebensolcher Messingzylinder A_1 eingeschraubt werden kann. Der Deckel B kann entweder auf A, oder auf A_1 eingeschraubt werden. Er ist mit Gummiringen versehen worden und mufs z. B. mit Jacksonschem Schmiermittel sorgfältig geschmiert werden, um bei der grofsen Drehgeschwindigkeit das Herauströpfeln des Wassers zu verhindern. Durch den Deckel geht die Achse eines schraubenförmigen Rührers C, der ebenfalls auf zwei gleichen Teilen C_1 und C_2 zusammengesetzt ist. D ist ein auf dem Deckel angebrachter Tourenzähler, der unmittelbar die während des Zeitintervalles durchgesetzte Tourenzahl abzulesen gestattet; F ein eingeschraubter Thermometer. Die Platten selbst oder die Zinkkasten mit den Platten werden in die gegenüberliegenden Rinnen eingesetzt. Diese Anordnung gestattet sehr konstante Umdrehungsgeschwindigkeiten zu erhalten; die Schwankungen der Tourenzahl betrugen in den Versuchen nicht mehr als 2—3%.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, kann der ganze Apparat in zwei verschiedenen Gröfsen zusammengesetzt werden; man kann somit zwei um 100% verschiedene Wassermengen zur Lösung anwenden, ohne jedoch irgend welche andere Änderung der Versuchsbedingungen dadurch zu verursachen. Der Zweck einer solchen Anordnung wird aus dem weiteren ersichtlich. Der vollständige Apparat fafste 1000 cm³. Der Apparat wurde in ein Thermostat eingesenkt, dessen Temperatur durch zu- und abfließendes Wasser 2—3° unter 25° gehalten wurde, um durch Wärmeleitung die durch

Reibung entstandene Wärme abzuführen und einer Erwärmung der Lösung vorzubeugen. Sollte trotzdem die Lösung sich erwärmen, so ist der Temperaturänderung ebenso wie bei den Versuchen nach

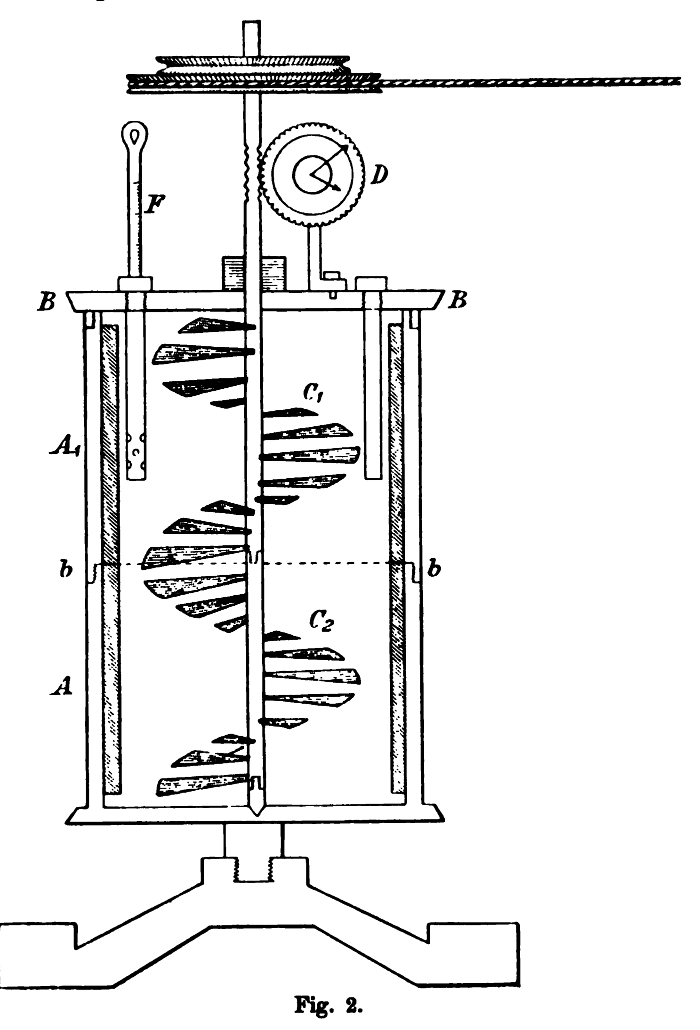


Fig. 2.

der Methode A Rechnung getragen. Der schraubenförmige Rührer wurde mit einem $^1/_{10}$ HP, ev. $^1/_2$ HP-Elektromotor betrieben. Die im maximo erreichte Umdrehungszahl betrug ca. 2200 Umdrehungen pro Minute.

II. Versuchsergebnisse.

Einflufs der Rührgeschwindigkeit auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

Methode A.

Tabelle 2.

Versuchsmaterial: Alabaster.

Volum = 4500 cm³. C = 0.1047 g $CaSO_4$ in 50 cm³. Abstand der Platten ca. 15 cm. T (im Mittel) = 25°.

a) Tourenzahl 440. f = 16.7 cm².

t	x	$C-x$	D ×
0	0.0263	0.0784	—
0.25	0.0289	0.0758	0.00350
0.50	0.0309	0.0738	0.00314
0.75	0.0336	0.0711	0.00338
			0.00334

b) Tourenzahl 540. f = 16.7 cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0319	0.0728	—
0.33	0.0358	0.0689	0.00429
0.50	0.0377	0.0670	0.00431
0.75	0.0407	0.0640	0.00443
			0.00434

c) Tourenzahl 685. f = 19.1 cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0213	0.0834	—
0.33	0.0291	0.0756	0.00673
0.75	0.0388	0.0659	0.00717
1.00	0.0432	0.0615	0.00695
			0.00694

d) Tourenzahl 760. f = 14.8 cm².

t	x	$C-x$	D
0.50	0.0127	0.0920	0.00757
0.75	0.0185	0.0862	0.00758
1.00	0.0241	0.0806	0.00767
1.25	0.0298	0.0749	0.00786
			0.00767

f) Tourenzahl 970. f = 19.8 cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0050	0.0997	—
0.25	0.0149	0.0898	0.00918
0.75	0.0317	0.0730	0.00918
1.00	0.0402	0.0645	0.00954
1.25	0 0470	0.0577	0.00960
			0.00936

In der obenstehenden Tabelle sind Versuche mit Alabaster wiedergegeben, die unter ganz identischen Bedingungen angestellt

worden sind, indem nur die Tourenzahl vom Versuch zum Versuch variierte.

Wie aus den Zahlen der Tabelle 2 leicht zu ersehen ist, sind die Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten der Drehungsgeschwindigkeit annähernd proportional: die Schwankungen sind zwar recht bedeutend, doch überschreiten sie nicht die bei dieser Anordnung unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Genauere Resultate in der uns hier beschäftigenden Frage lassen sich jedoch nach der Methode B erzielen. Diese Resultate sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben. Als Versuchsmaterial wurde Alabaster und reinstes Marienglas angewendet.

Methode B.

Tabelle 3.

Versuchsmaterial: Alabaster.
Volum = 1000 cm^3. C = 0.1047 g $CaSO_4$ in 50 cm^3.[1] T = 25°.

a) Tourenzahl = 586 pro Minute. f = 33.8 cm^2.

t	x	$C-x$	D
0	0.0100	0.0947	—
0.25	0.0374	0.0673	0.0175
0.50	0.0534	0.0513	0.0158
0	0.0526	0.0521	—
1.00	0.0904	0.0143	0.0166
			0.0166

b) Tourenzahl = 1060. f = 31.0 cm^2.

t	x	$C-x$	D
0.167	0.0280	0.0767	0.0260
0.333	0.0498	0.0549	0.0271
0.50	0.0654	0.0393	0.0274
0	0.0790	0.0257	—
0.167	0.0862	0.0185	0 0254
			0.0265

c) Tourenzahl = 1450. f = 31.55 cm^2.

t	x	$C-x$	D
0	0.0346	0.0701	—
0.167	0.0578	0.0469	0.0332
0.333	0.0750	0.0317	0.0330
0.50	0.0848	0.0199	0.0347
			0.0336

[1] In den Versuchsreihen nach der Methode B siud zur Analyse Proben von 25 cm^3 entnommen worden. Um die Tabellen übersichtlicher zu gestalten, sind die Wägungen auf 50 cm^3 umgerechnet worden.

d) Tourenzahl = 1857. $f = 31.55$ cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0234	0.0818	—
0.167	0.0564	0.0488	0.0432
0.333	0.0754	0.0298	0.0422
0.50	0.0866	0.0181	0.0414
			0.0423

e) Tourenzahl = 2235. $f = 31.55$ cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0004	0.1043	—
0.083	0.0274	0.0773	0.0496
0.167	0.0492	0.0555	0.0522
0.200	0.0566	0.0481	0.0534
0	0.0270	0.0777	—
0.083	0.0480	0.0567	0.0521
0.167	0.0632	0.0415	0.0517
0.25	0.0736	0.0311	0.0503
			0.0512

Tabelle 4.

Versuchsmaterial: Marienglas: Volum = 1000 cm³.

a) Tourenzahl = 1040. $f = 52.0$ cm².

t	x	$C-x$	D
0.25	0.0300	0.0747	0.0113
0.50	0.0502	0.0545	0.0109
			0.0111

b) Tourenzahl = 1575. $f = 54.0$ cm².

t	x	$C-x$	D
0.20	0.0306	0.0741	0.0139
0.40	0.0528	0.0519	0.0139
			0.0139

c) Tourenzahl = 2190. $f = 39.9$ cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0020	0.1027	—
0.083	0.0164	0.0883	0.0197
0.167	0.0296	0.0751	0.0204

$f = 27.7$ cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0032	0.1015	—
0.133	0.0182	0.0865	0.0192
			0.0198

Die Resultate der Tabellen 3 u. 4 sind graphisch in der Fig. 3 verzeichnet. Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten sind in den

Fehlergrenzen der Umdrehungsgeschwindigkeiten proportional: eine Anzeige zur experimentellen Erreichung einer maximalen Lösungsgeschwindigkeit ist nicht vorhanden.

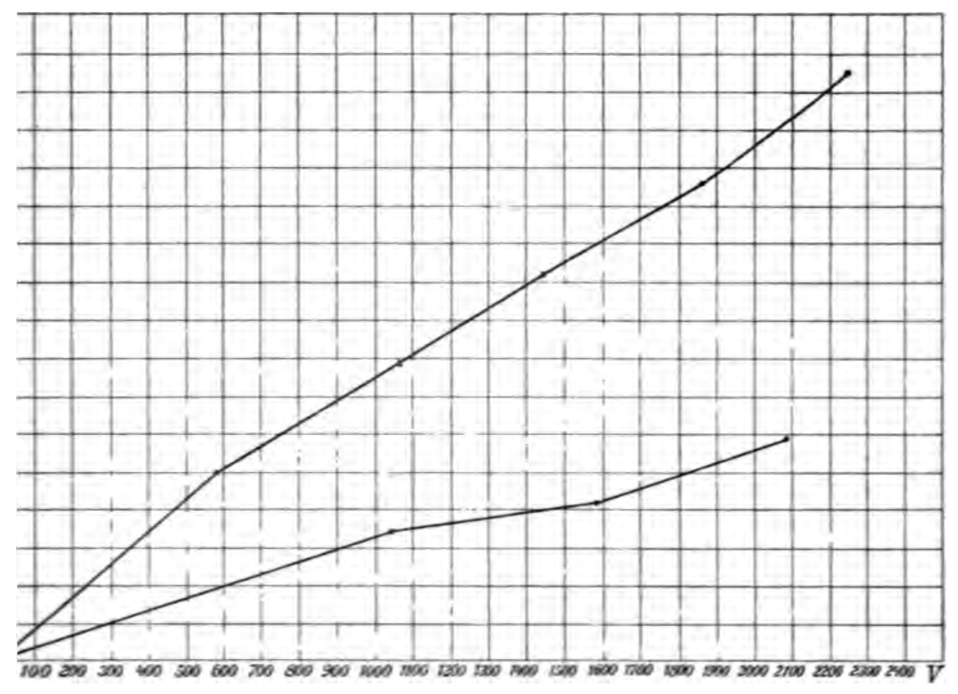


Fig. 3.

Es mag vielleicht von Interesse sein, die in beiden Versuchsmethoden in maximo erreichten linearen Geschwindigkeiten des gleitenden Wassers in erster Annäherung zu schätzen. In der Methode A ist der Abstand der Platten gleich 15 cm; die an den Platten vorübergehenden Wasserteile beschreiben daher einen Weg $2\pi R$, wo $2R = 15$ cm, d. h. $= 47$ cm in einer Umdrehung. Für 970 Umdrehungen pro Minute, es ergibt sich 47×970 cm, d. h. 45600 cm pro Minute = 7.6 m pro Sekunde. Für die Methode B wollen wir annehmen, daſs die an den Platten vorübergehenden Wasserteile dieselbe Geschwindigkeit wie die äuſseren Punkte des Rührers haben — eine Annahme, die sicher nicht ganz richtig ist, die wir jedoch ansetzen, um die Versuche in dieser Richtung annähernd zu vergleichen. Es ergibt sich dann bei äuſserem Durchmesser des Rührers 8.0 cm: $2\pi R = 25$ cm. Bei 2235 Um-

drehungen pro Minute wird somit der zurückgelegte Weg zu $25 \times 2235 = 56000$ cm pro Minute = 9.3 m pro Sekunde. Es ist also experimentell bestätigt worden, dafs bis zu einer Geschwindigkeit von ca. 9 m pro Sekunde die aufgelöste Menge proportional der Geschwindigkeit des gleitenden Wassers ist. Der Vergleich der nach der Methode A und B erhaltenen Zahlen wird weiter unten gegeben, nachdem wir über Versuche betreffend den Einflufs des Volums der Lösung mitgeteilt haben werden.

Einflufs des Volums der Lösung. In unserer zweiten Mitteilung haben wir das Ergebnis einiger mit kleineren Umdrehungsgeschwindigkeiten ausgeführten Versuche dahin zusammengefafst, dafs das Lösungsvolum keinen Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante (D) hat. Wir versuchten nun jetzt denselben Punkt auch bei den ganz veränderten Versuchsbedingungen nochmals zu verifizieren. Es mag von vornherein bemerkt werden, dafs unser früheres Ergebnis sich nicht bestätigt hat, so dafs wir gezwungen sind anzunehmen, dafs die betreffenden in unserer zweiten Mitteilung angegebenen Versuche nur durch nicht genügend gewürdigte Beachtung der mafsgebenden Geschwindigkeit der lösenden Wassermenge verursacht werden konnten — weshalb die auf ihnen basierten Folgerungen von uns jetzt zurückgenommen werden müssen. Es hat sich nämlich ergeben, dafs die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante vom Volum abhängig und zwar in den Versuchen, wo wir berechtigt sind anzunehmen, dafs die Versuchsbedingungen keine andere, als die Volumänderung erfahren haben — dem Volum umgekehrt proportional ist, wie dies von H. Drucker[1] schon früher postuliert wurde. Die zur Entscheidung der Frage nach der Methode A angestellten Versuche ergaben keine entscheidenden Ergebnisse. Es scheint nämlich in der getroffenen Anordnung bei kleiner Geschwindigkeit die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante dem Volum umgekehrt proportional zu sein, während bei gröfserer Geschwindigkeit die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante mit Volumverminderung viel weniger zunimmt, als es sich nach der einfachen Proportionalität ergeben sollte, wie dies aus der nebenstehenden Tabelle zu ersehen ist.

(S. Tabelle 5, S. 33.)

Aus den Tabellen 2 und 5 folgt, dafs für das Verhältnis der Volume = 2, das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten wird zu:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 693.

Tourenzahl	= 440	685	760	970
$\frac{D_{2250}}{D_{4500}}$	= 2.27	1.4	1.6	1.5 .

Die hier geschilderten Verhältnisse dürfen wohl auf den schwer zu kontrollierenden Bedingungen der Wasserbewegung in dem Wasserkegel und der Gleichung desselben an den Platten beruhen. Der

Tabelle 5.

Volum = 2250 cm³. Abstand der Platten ca. 15 cm. f = 15.9 cm².

t	x	$C-x$	D
	a) Tourenzahl 440.		
0	0.0183	0.0864	—
0.25	0.0239	0.0808	0.0073
0.50	0.0296	0.0751	0.0076
0.75	0.0358	0.0689	0.0077
			0.0075
	b) Tourenzahl = 685.		
0	0.0313	0.0734	—
0.25	0.0379	0.0668	0.0103
0.50	0.0438	0.0609	0.0102
			0.0102
	c) Tourenzahl = 760. f = 19.8 cm².		
0	0.0072	0.0975	—
0.333	0.0233	0.0814	0.0119
0.50	0.0307	0.0740	0.0121
0.75	0.0411	0.0636	0.0124
		f = 17.0 cm².	
0	0.0163	0.0883	—
0.333	0.0289	0.0758	0.0118
0.667	0.0401	0.0646	0.0118
			0.0120
	d) Tourenzahl = 970. f = 17.0 cm².		
0	0.0058	0.0989	—
0.50	0.0292	0.0755	0.0138
1.00	0.0477	0.0570	0.0141
			0.0139

Wasserkegel wird nämlich an den Platten immerfort zerbrochen und die resultierende Geschwindigkeit der Wasserteilchen ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht nur durch die Umdrehungszahl der Zentrifuge, sondern auch durch die rotierende Wassermenge und

ihre Gestalt im Gefäfse mitbestimmt — eine Frage, deren Lösung müfste wohl auf die größten, ebenso theoretischen wie experimentellen Schwierigkeiten stofsen.

Wir haben deshalb, um eine definitive Entscheidung betreffs des Volumeneinflusses zu treffen, Versuche nach der Methode B ausgeführt und zwar in der Weise, dafs wir nur das untere Halbgefäfs ebenso wie nur die halbe Länge des schraubenförmigen Rührers benutzt haben.

Tabelle 6.

Versuchsmaterial: Alabaster.

Volum = 500 cm³. $C = 0.1047$ g $CaSO_4$ in 50 cm³. $T = 25°$.

a) Tourenzahl = 550. $f = 17.1$ cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0688	0.0359	—
0.333	0.0836	0.0211	0.041
0.67	0.0908	0.0139	0.036
			0.038

b) Tourenzahl = 1010. $f = 17.1$ cm².

t	x	$C-x$	D
0	0.0114	0.0938	—
0.167	0.0422	0.0625	0.0612
0.333	0.0608	0.0439	0.0579
			0.059

c) Tourenzahl = 2230. $f = 16.1$ cm².

t	x	$C-x$	D
0.083	0.0274	0.0773	0.0982
0.167	0.0474	0.0573	0.0975
0.25	0.0622	0.0425	0.0985
			0.0981

Aus den Tabellen 3 und 6 folgt, dafs für das Verhältnis der Volume = 2, das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten wird zu:

Tourenzahl =	550	1010	2230[1]
$\frac{D_{1000}}{D_{500}}$ =	2,4	2,3	1,92

In den präzisesten, mit gröfster Geschwindigkeit angestellten Versuchen ist die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante dem Volumen

[1] Die entsprechenden Zahlen für das Volum = 1000 cm³ sind graphisch interpoliert worden.

umgekehrt proportional: die Abweichung überschreitet nicht die möglichen Fehler der Bestimmung.

Dieses unseren früheren Versuchen widersprechende Ergebnis veranlaſste uns nochmals, Versuche in dieser Richtung nach der früher[1] angewandten Methode auszuführen. Nachdem einige vorläufige Versuche keine klaren Resultate geliefert haben, was, wie wir schon früher hervorgehoben haben, aller Wahrscheinlichkeit nach, den hier schwer konstant zu erhaltenden Drehungsverhältnissen zugeschrieben werden muſs, haben wir einen entscheidenden Versuch in folgender Weise ausgeführt. Die Alabasterplatten wurden an einem Messingringe an den Wänden eines Becherglases (3 l Inhalt) befestigt und es wurden 3000 ccm Wasser vermittelst eines Rührers, vom Luftmotor betrieben, in Rotation versetzt. Nach Entnahme dreier Proben der Lösung ist 1400 cm³ Lösung herausgeschöpft und durch 1000 cm³ Chloroform ersetzt worden. Dies Verfahren hatte den Zweck, die Masse des rotierenden Lösungsmittels und damit auch seine wirkliche Geschwindigkeit den Platten gegenüber möglich unverändert zu erhalten. Das Ergebnis ist in der Tabelle 7 wiedergegeben:

Tabelle 7.

Volum = 3000 cm³. f = 24.7 cm³. Tourenzahl = 290. T = 25°.

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0197	0.0850	0.00244
2.75	0.0332	0.0715	0.00243
			0.00243
Volum = 1500 cm³.	H_2O + 1000 cm³	$CHCl_3$.	
0	0.0332	0.0715	—
1.25	0.0550	0.0497	0.00511
4.00	0.0825	0.0222	0.00512
5.50	0.0895	0.0152	0.00500
			0.00508

Die umgekehrte Proportionalität tritt hier deutlich zu Tage.[2]

[1] *Z. anorg. Chem.* 28, 314.

[2] In Anbetracht dessen war es deshalb nötig näher einzugehen, wodurch unser früheres Ergebnis (*Z. anorg. Chem.* 28, 314) verunstaltet werden konnte. Wir haben unser Versuchsprotokoll und alle diesbezüglichen Rechnungen mehrere Mal verifiziert und vermochten in ihnen keine Versuchs- oder Versehensfehler zu entdecken. Die einzige mögliche Fehlerquelle konnte nur in einer unkontrollierten Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Wassers

Wird diese Proportionalität auch für die Versuchsanordnung A vorausgesetzt, so sind wir im stande, die nach der Methode A erhaltenen Resultate mit denen nach der Methode B zu vergleichen. Für $V = 4500$ ist $D = 0.00936$, es folgt also für $V = 1000$ cm^3, $D = 0.00936 \times 4.5 = 0.0421$. Diese Zahl gilt jedoch für die lineare Geschwindigkeit des Wassers = 7.6 m pro Sekunde; für die gröfste in der Methode B angewandte Geschwindigkeit 9.30 m, es ergibt sich sodann $D = 0.0421 \times \frac{9.30}{7.60} = \mathbf{0.0525}$, während nach der Methode B in diesem Falle direkt 0.0512 gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist sehr gut und beweist, dafs die Versuchsbedingungen der Methoden A und B in der Tat vergleichbar sind.

Die Gültigkeit der logarithmischen Formel. Versuche von Herrn Drucker[1] über die Auflösungsgeschwindigkeit des As_2O_3 ergaben, dafs dieselbe nicht dem logarithmischen Gesetz gehorche, sondern einen linearen Verlauf habe.[2] Aus der oben bestätigten Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeitskonstante vom Lösungsvolum liefse sich eben vielleicht erwarten, dafs auch eine direkte mechanische Wirkung des rotierenden Wassers auf die zu lösenden Platten vorhanden ist, was auch eine Abweichung des Auflösungsvorganges vom logarithmischem Gesetze zur Folge haben müfste. Versuche in dieser Richtung angestellt, ergaben, dafs bis ganz nahe an die Sättigung, wo die Bestimmungen unsicher werden, die Auflösungsgeschwindigkeit dem logarithmischen Gesetze folgt: eine lineare Abhängigkeit von der Zeit ist beim Alabaster nicht vorhanden.

Tabelle 8.

Volum = 3000 cm^3. f = 19.0 cm^2. Tourenzahl = 240 (frühere Methode mit Luftmotor). Entnommene Proben = 25 cm^3.

t	x	$C-x$	D
0	0.0421	0.0626	—
4.00	0.0572	0.0475	0.0158
8.00	0.0688	0.0359	0.0159
12.00	0.0778	0.0269	0 0161
19.00	0.0886	0.0161	0.0163
25.00	0.0938	0.0109	0.0160
35.00	0.0986	0.060	0.0152

gelegen sein, denn z. B. der durch Volumverminderung veränderte Abstand der Platten von der Oberfläche des Wassers hat keinen Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 173.

[2] Die Richtigkeit dieses Ergebnisses ist in letzter Zeit von H. Drucker bezweifelt worden. *Z. anorg. Chem.* **29**, 459.

Versuche nach der neuen Methode, auch bei den gröfsten erreichten Geschwindigkeiten, ergaben auch keine abweichenden Resultate.

Einflufs der Gipsart. In unserer zweiten Mitteilung haben wir darauf hingewiesen, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases viel kleiner als die des Alabasters ist. Die in den Tabellen 3 und 4 (s. o.) wiedergegebenen Resultate haben dies in gröfserem Umfange bestätigt: das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten ist gleich (im Mittel) 2.5. Dafs die kleinere Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases wahrscheinlicherweise durch die Glattheit der Oberfläche bedingt wird, kann daraus geschlossen werden, dafs zum Spiegelglanz polierte Alabasterplatten am Anfange des Versuches, bis die Oberfläche mattiert worden ist, eine viel kleinere Auflösungsgeschwindigkeit aufweisen, wie dies aus der Tabelle 9 zu ersehen ist.

Tabelle 9.

Volum = 1000 cm^3. Tourenzahl = 2100. f = 29.4 cm.

t	x	$C-x$	D
0.05	0.0114	0.0933	0.0334
0.10	0.0234	0.0813	0.0370

für gewöhnlich polierte Alabasterplatten war D = 0.0512, als um ca. 50 % gröfser.

Wir haben auch einige Versuche mit Platten aus künstlichem reinem Gips, wie solcher zu künstlerischen Zwecken angewendet wird (Plâtre) ausgeführt. Es haben sich für den Plâtre Auflösungsgeschwindigkeiten ergeben, die fast zweimal diejenigen des Alabasters übertreffen. Versuche mit diesem Stoff sind nicht weiter fortgesetzt worden, weil ja die Platten bei starkem Rühren sehr gelockert werden, und das Abreifsen fester Teilchen von seiner Oberfläche ist höchst wahrscheinlich.

III. Theoretische Deutung.

In unserer zweiten Mitteilung durch einige Versuche irregeführt, haben wir die Meinung vertreten, dafs die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante nach der Gleichung $D = \frac{1}{ft} \log \frac{C}{C-x}$ vom Volum der Lösung unabhängig ist. Wir gingen dann von der Auffassung

aus, dafs das Gebiet, wo die momentane Konvektion stattfindet, sich bis an die gesättigte adhärierende Schicht dehnt, so dafs der Konzentrationsabfall von der Sättigung bis zur jeweiligen Konzentration im Konvektionsgebiete stattfinden sollte. Wird genügende Geschwindigkeit der Wiederbildung der gesättigten Schicht vorausgesetzt, so ist einleuchtend, dafs das Volum des Lösungsmittels keinen Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante haben würde. Da dies jedoch nach den in verschiedener Weise ausgeführten Versuchen der Wirklichkeit nicht entspricht, so ist mit H. DRUCKER[1] anzunehmen, dafs die durch kapillare Kräfte adhärierende Schicht dort, wo das Konvektionsgebiet beginnt, nicht die Konzentration der Sättigung, sondern die der jeweiligen Lösung hat, so dafs der Konzentrationsabfall schon in der adhärierenden Schicht stattfindet, wie dies von H. DRUCKER in seiner zweiten Publikation implicite vertreten wird.[2]

Es wird dann nämlich nach der Auflösungsgleichung

$$dc = D_n \cdot (C_1 - c)\, dt \text{ oder da } dc = \frac{dx}{v} \text{ ist}$$

$$dx = D_n \cdot v \cdot (C_1 - c)\, dt \tag{1}$$

und nach der Diffusionsgleichung in der adhärierenden Schicht, deren Dicke s sei:

$$dx = k \frac{dC}{ds} dt \tag{2}$$

Setzt man nach H. DRUCKER als erste Annahme

$$\frac{dC}{ds} = \frac{C_1 - c}{s},$$

wo C_1 die Sättigungskonzentration der adhärierenden Schicht von der Seite der festen Phase (Gipsplatte), so ist

$$dx = k \frac{C_1 - c}{s} dt \tag{3}$$

und aus (1) und (3)

$$k = D_n \cdot v \cdot s,$$

die von H. DRUCKER hergeleitete Beziehung.[3]

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* l. c. Siehe auch *Z. anorg. Chem.* **29**, 459.

[2] In seiner ersten Mitteilung nahm H. DRUCKER an, dafs am Ende der adhärierenden Schicht die Konzentration sei C_2 und zwar $C_1 > C_2 > c_{\text{Lösung}}$. Diese Annahme ist unwahrscheinlich, wenn aus ihr sich ein linearer Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeit ergeben sollte, falls C_2 konstant angenommen wäre.

[3] *Z. anorg. Chem.* **29**, 459.

Es mag vielleicht von Interesse sein, nach dieser Gleichung die Dicke s der adhärierenden Schicht für die gröfsten erreichten Geschwindigkeiten zu berechnen. Da Zahlenangaben über den Diffusionskoëffizienten von $CaSO_4$ uns nicht bekannt sind, so haben wir k aus den Ionenbeweglichkeiten von Ca und SO_4 nach der Nernstschen Formel[1]

$$k = 0.04485 \frac{uv}{u+v} [1 + 0.0034(t-18)] \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$$

berechnet, woraus sich $k = 1.45$ pro Tag $= 0.0605$ pro Stunde ergeben hat.

Setzt man dann nach der Tabelle 3

$$D_n = \frac{D}{\text{Modulus}} = 0.0512 : 0.4343 = 0.118 \text{ und } v = 1000 \text{ cm}^3,$$

so ergibt sich:

$$s = \frac{0.0605}{118} = 0.00051 \text{ cm} = \text{ca. } \underline{5\ \mu}.$$

Um daher zu den molekularen Entfernungen zu gelangen, was unserer früheren Annahme entsprechen würde, sollte man eine noch ca. 10^4 mal gröfsere Geschwindigkeit, also von ca. 10^5 Meter = 100 Kilometer pro Sekunde, erreichen.

In Anbetracht der Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeitskonstante vom Volum, und da diese eine reziproke Zeit ist, was für die Beurteilung des Auflösungsvorganges nicht günstig ist, so schlagen wir vor, die Auflösungsgeschwindigkeit nach der Differentialgleichung (1) zu definieren, und zwar für $c = 0$, woraus $\underline{dx = D_n \cdot v \cdot C_1 \cdot dt}$ ist, d. h. die Auflösungsgeschwindigkeit ist die von der Einheit (1 cm^2) Oberfläche in der Zeiteinheit (Stunde) aufgelöste Menge, wenn diese Oberfläche vom Strome eines reinen Lösungsmittels mit beliebiger, aber unveränderlicher Geschwindigkeit umgespült wird. Berechnet man für den Gips diese Auflösungsgeschwindigkeit aus unseren mit gröfster Umdrehungszahl angestellten Versuchen, so ergibt sich $D_n = 0.118$; $v = 1000 \text{ cm}^3$; C_1 (in 1 cm^3) $= 0.00265$ g, woraus $dx = 0.118 \cdot 1000 \cdot 0.00265$ $= \mathbf{0.312} \frac{\text{g}}{\text{Stunde}}$ ist. Diese Zahl setzt uns dann in den Stand, die bei jeder anderen Geschwindigkeit von bekannter Oberfläche in

---

[1] Nernst, Theoret. Chemie. III. Aufl. S. 361.

gegebener Zeit aufgelöste Alabastermenge zu schätzen. Die nach (1) definierte Auflösungsgeschwindigkeit ist nur dann von der Geschwindigkeit des Wasserstromes abhängig, und ihre Kenntnis könnte für die Beurteilung, z. B. von geologischen Prozessen, in manchen Fällen von grofsem Werte sein.

Aus den oben beschriebenen Versuchen geht klar hervor, dafs für die Auflösungsgeschwindigkeit die tatsächlichen Geschwindigkeitsverhältnisse des lösenden Wasserstromes von mafsgebender Wichtigkeit sind. Bei den Versuchsanordnungen A und B konnten wir die Geschwindigkeit des umspülenden Wassers nur dadurch in Rechnung tragen, dafs wir sie gleich der Geschwindigkeit des Rührwerkes angenommen haben, was nur annähernd geschehen darf. In Wirklichkeit aber, zwischen den adhärierenden Schichten von der Geschwindigkeit = 0 und den Wassermengen, die mit den angegebenen Geschwindigkeiten bewegt worden sind, mufs ein Geschwindigkeitsgefälle vorhanden sein, über dessen Verlauf in diesen Anordnungen wir keine Kenntnis haben können. Wir hoffen jetzt zu den Versuchen weiter zu schreiten, in denen dieses Geschwindigkeitsgefälle bestimmbar und berechenbar sein wird.

Krakau, II. Chem. Laboratorium der Jagell. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1903.



Eine Trennung von Brom und Rhodan.

Von

F. W. Küster und A. Thiel.

Gelegentlich einer Untersuchung an Rhodansilber-Bromsilbergemischen[1] haben wir gezeigt, dafs sich eine Bestimmung der Komponenten dieser Gemische mit grofser Genauigkeit auf indirektem Wege, durch Erhitzen im Chlorstrome, ausführen läfst. Diese Methode läfst sich natürlich auch auf gemeinsame Lösungen von Rhodaniden und Bromiden anwenden, wenn man sie durch Fällung mit Silbernitrat in die entsprechenden Silbersalze umwandelt, doch wird man in letzterem Falle besser eine volumetrische Bestimmung vornehmen, die von E. Rupp vorgeschlagen[2] und von dem einen von uns zweckentsprechend abgeändert[3] worden ist. Sie beruht auf einer doppelten Titration, der Summe beider Bestandteile nach Volhard, des Rhodans auf jodometrischem Wege.

Die Methode hat den Nachteil, dafs man einige Stunden warten mufs, bis das Resultat vorliegt, besitzt allerdings andererseits den Vorteil sehr grofser Genauigkeit.

Bei unserer eingangs erwähnten Untersuchung haben wir teilweise eine Trennungsmethode benutzt, die in kürzerer Zeit zum Ziele führt und befriedigend genau ist. Wir teilen sie mit, weil sie gelegentlich sich vielleicht mit Vorteil anwenden läfst.

Nachdem wir zahlreiche Versuche zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Rhodans als Schwefelsäure angestellt hatten, aus denen hervorging, dafs keine der bisher angegebenen Methoden bequem und zuverlässig zum Ziele führt,[4] liefsen wir die Absicht einer Bestimmung des Rhodans fallen und versuchten eine Trennung

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **33**, 129.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2191.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2766.

[4] Wir gedenken auf diesen analytischen Teil unserer Arbeit noch zurückzukommen.

durch Bestimmung des Broms. Bekanntlich läfst sich Brom aus Bromiden durch Destillation mit stärkeren Oxydationsmitteln abscheiden. Dafs diese Reaktion für quantitative Zwecke genau genug ist, zeigt die

I. Versuchsreihe.

Alle Destillationen wurden in einem nur Glasverbindungen aufweisenden Apparate ausgeführt, wie er von F. Crotogino[1] beschrieben worden ist. Eine geringe Abänderung bestand in der Verwendung eines angeblasenen Kühlers.

Die benutzten Lösungen waren folgende:

0.1 *n*-Bromkalium; 0.1 *n*-Rhodanammonium; 0.1 *n*-Rhodankalium; 2 *n*-Kalilauge; 2 *n*-Schwefelsäure; *n*-Kaliumpermanganat; Chromsäuremischung (kalt gesättigte Kaliumbichromatlösung mit 2 Molen Schwefelsäure auf 1 Mol Bichromat); 0.1 *n*-Natriumthiosulfat.[2]

Je 50 ccm Bromkalium wurden mit 50 ccm Chromsäuremischung destilliert, bis einige Zeit kein Brom mehr überging, was an der Farblosigkeit des Destillates zu erkennen ist. Die Hauptmenge des Broms geht über, wenn der Kolbeninhalt auf etwa ein Drittel eingedampft ist. Zum Auffangen diente eine Vorlage mit Jodkaliumlösung. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat titriert. Es wurden gefunden:

30.15; 30.08; 29.97; 29.97, im Mittel 30.05 ccm 0.1 *n*-KBr.

Die gröfste Abweichung vom Mittel beträgt 0.10 ccm.

Die Zersetzung des Bromids durch Chromsäure war also quantitativ erfolgt.

Wesentlich abweichende Resultate geben nun aber Mischungen von Bromid und Rhodanid.

II. Versuchsreihe.

30 ccm Bromkalium und 25 ccm Rhodanammonium wurden in derselben Weise mit 50 ccm Chromsäure destilliert. Es wurden gefunden:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **24**, 233.

[2] Unter normal (*n*-) verstehen wir immer äquivalentnormal, wie das der Chemiker stets tun sollte, falls nicht direkt etwas Anderes angegeben ist.

30.27; 30.69; 30.57; 30.52; 30.12; 30.81 ccm 0.1*n*-KBr,

also durchweg, zum Teil beträchtlich, zu viel.

Nr. 3 hatte vor der Destillation mit der Chromsäure 6 Stunden lang gestanden, zur Zerstörung etwaiger Zwischenprodukte, welche die Abweichungen hätten verursachen können. Bei Nr. 4 und 5 wurde das Brom nicht direkt in Jodkalium aufgefangen, sondern in Bromkalium, dem das Jodkalium erst nachträglich zugesetzt wurde. Nr. 6 wurde anstatt mit Rhodanammonium mit der äquivalenten Menge Rhodankalium ausgeführt.

Bei der gleichzeitigen Destillation von Bromid und Rhodanid werden also zu grofse Mengen Jod in der Vorlage ausgeschieden, d. h. es geht offenbar ein weiterer Stoff mit dem Brom über, der selbst oxydierend wirkt.

Aus dem Rhodanid an sich stammte er nicht, da dieses, für sich mit Chromsäure destilliert, keine Spur von Jodabscheidung gab. Es liegt nun nahe, an das Auftreten von Bromcyan zu denken, das sich aus dem entstehenden Cyanwasserstoff und Brom bei der gemeinsamen Oxydation von Bromid und Rhodanid bilden kann. Es würde sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen und in der Vorlage kondensieren können und dort auf die Jodionen oxydierend wirken nach der Gleichung:

$$CNBr + 2J' \longrightarrow CN' + Br' + J_2.$$

So erklärt sich der Umstand, dafs bei Gegenwart von Rhodan stets zuviel Brom gefunden wurde.

Da die Oxydation von Bromionen zu Brom eine saure Lösung verlangt, in dieser aber Rhodanionen nur bis zu Cyanionen[1] oxydiert werden, so läfst sich die Entstehung von Bromcyan nicht gut vermeiden.

Nun wird Bromcyan sicherlich von Alkalien in ähnlicher Weise zerlegt, wie die analoge Chlorverbindung,[2] also unter Bildung von

---

[1] Bei der Titration von Rhodankalium mit Permanganat in saurer Lösung wurden auf 5 ccm 0.2 *n*-KCNS gebraucht 58 ccm *n*-$KMnO_4$, also etwa 6 $KMnO_4$ auf 5 KCNS, was etwa der Reaktion

$$5CNS' + 6MnO'_4 + 8H^{\cdot} \longrightarrow 5CN' + 5SO_4'' + 6Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$

entsprechen würde. Vermutlich findet nebenher noch eine andere Reaktion statt, woraus sich die beobachtete Differenz erklären würde.

[2] Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie I, S. 1433.

Cyanionen, Bromionen und Hypobromitionen. Cyanionen geben ebenso wie Rhodanionen bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung Cyanationen. Beim Ansäuern zerfällt dann die freie Cyansäure[1] bei Anwendung mäfsiger Wärme in Kohlendioxyd und Ammoniak, während Bromid und Hypobromit in saurer Lösung mit Permanganat freies Brom geben.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wurde nun verfahren, wie folgt.

III. Versuchsreihe.

Die Destillation des Bromid-Rhodanidgemisches mit Chromsäure wurde genau so ausgeführt, wie bei den früheren Versuchen, nur wurden in die Vorlage an Stelle des Jodkaliums 15 ccm noch weiter verdünnte Kalilauge gegeben, welche das übergehende Brom und Bromcyan völlig absorbierte.

Nach Beendigung der ersten Destillation wurde der Inhalt der Vorlage in denselben, inzwischen gereinigten Kolben zurückgespült, mit 15 ccm Permanganat und einige Minuten später mit 50 ccm Schwefelsäure versetzt. Alsbald zeigten sich reichlich Bromdämpfe, die unter Erwärmen mit Hilfe eines Luftstromes in die nun mit Jodkalium beschickte Vorlage übergeführt wurden. Nachdem der Kolbeninhalt nur wenige Minuten gekocht hatte, war alles Brom übergegangen, und zwar frei von Bromcyan, wie aus den Resultaten der Titration des in Freiheit gesetzten Jods hervorgeht. Es wurden gefunden:

29.91; 30.18; 30.15; 30.06; 29.97 ccm 0.1 *n*-KBr,

im Mittel 30.05 ccm, also genau so viel, wie bei der Destillation des reinen Bromkaliums. Die gröfste Abweichung vom Mittel beträgt 0.14 ccm, was mit Rücksicht auf die zweimalige Destillation befriedigend zu nennen ist.

Die ganze Brombestimmung nimmt kaum eine Stunde in Anspruch, besitzt also den Vorzug, verhältnismäfsig recht rasch ausführbar zu sein.

---

[1] Beilstein, Handbuch I, S. 1264.

Clausthal, Chem. Institut der Bergakademie, März 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1903.

Der Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission von 1903.

Eine Entgegnung an Herrn W. Ostwald.

Von

Karl Seubert.

Die „Zeitschrift für physikalische Chemie" bringt im 42. Band, S. 634, im Anschlufs an einen Abdruck des „Berichtes der Internationalen Atomgewichtskommission"[1] einige „Bemerkungen" des Herrn Kollegen Ostwald, auf die ich hier erwidern möchte, da sie auch in diese Zeitschrift übergegangen sind (vgl. Band 34, 257) und zum großen Teile mich persönlich angehen.

Was zunächst die von Ostwald gerügte Überschrift „Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission" betrifft, so gebe ich zu, dafs die Möglichkeit eines Mifsverständnisses, als ob es sich um eine Kundgebung der grofsen Kommission handelte, bei dieser Fassung nicht ausgeschlossen erscheint, und hatte daher bei der Übertragung des englischen Originals ins Deutsche zunächst die genauere Bezeichnung „Engere internationale Atomgewichtskommission" gewählt, dann aber diesen Zusatz, der Gleichförmigkeit mit dem Original wegen, wo nur „International Committee" stand, wieder gestrichen. Ich glaubte dies um so eher tun zu können, als durch die Fassung des Textes ohnehin ein Irrtum ausgeschlossen war. Denn gleich im zweiten Satze heifst es ausdrücklich, dafs die „nur aus drei Vertretern bestehende engere Atomgewichtskommission nachstehend ihre Vorschläge unterbreitet", und im letzten Abschnitt ist von „dem uns von der grofsen inter-

[1] S. auch *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 241; *Zeitschr. angew. Chem.* **1902**, 1305; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 5.

nationalen Kommission erteilten Auftrage“ die Rede. Auch die Unterschrift: „Die Kommission: F. W. CLARKE. T. E. THORPE. K. SEUBERT.“ schliefst für den Leser des Berichtes jeden Zweifel aus.

Die im zweiten Absatze unseres Berichtes erwähnte Abstimmung findet sich im dritten Berichte[2] der „Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte“ und ist das Ergebnis einer von der letztgenannten Kommission[3] selbst angeregten Befragung der Lehrer der Chemie und der analytischen Praktiker Deutschlands. Der Zweck derselben war sicher nicht, lediglich einer Form zu genügen, sondern die Meinung einer Reihe hervorragender Fachgenossen kennen zu lernen und ihr Beachtung angedeihen zu lassen. Dafs eine gleiche Umfrage noch von anderer Seite organisiert wurde und dadurch wohl zu einer zahlreicheren Beteiligung an der Abstimmung geführt hat, als dies sonst der Fall gewesen wäre, tut dem Wert derselben meines Erachtens keinen Eintrag. Die Namen der Unterzeichner sind zu gewichtig, als dafs einfach über sie hinweggesehen und auf die erste Abstimmung zurückgegriffen werden durfte. Das war auch wohl nicht beabsichtigt, denn sonst könnte nicht (am unter [2] a. O. S. 4380, unten) bezüglich des Antrages ERDMANN-BUCHKA, O = 15.88 als Norm anzunehmen, bemerkt sein: „Die weitere Erörterung dieser Frage dürfte der künftigen engeren internationalen Atomgewichtskommission zufallen.“

Ich mufs aber namentlich darauf hinweisen, dafs die Ausführungen und Tabellen des Berichtes ausdrücklich als Vorschläge bezeichnet sind, zu deren endgültiger Ausgestaltung die Mitwirkung und Unterstützung der Kollegen von der grofsen Kommission und der übrigen Fachgenossen erbeten wird. Es soll somit der Bericht in erster Linie gerade das Einvernehmen mit der grofsen Kommission anbahnen, dessen Fehlen von OSTWALD so scharf gerügt wird. Dafs hierbei statt des brieflichen Verkehrs mit den Einzelnen bei der Kürze der Zeit und im Hinblick auf den weiteren Kreis, für den der Bericht bestimmt ist, die auch sonst übliche Form der Veröffentlichung in vielgelesenen Fachzeitschriften gewählt wurde, bedarf wohl keiner näheren Rechtfertigung. Ich darf es getrost dem Urteile des Lesers überlassen, wieviel „unerhörte Willkür“ er in der Handlungsweise des Ausschusses zu erblicken vermag.

Die am Schlusse der OSTWALDschen „Bemerkungen“ angeführten Tatsachen „zur Kennzeichnung der Geschäftsführung des Ausschusses“

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 4381.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1883.

gehen ausschliefslich auf mein Schuldregister. Ich hatte schon Anfang Dezember gleichzeitig an die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft", die „Zeitschrift für anorganische Chemie" und die „Zeitschrift für angewandte Chemie" je eine Abschrift des Berichtes geschickt mit der Bitte, demselben an der Spitze des ersten im neuen Jahre erscheinenden Heftes den Platz einzuräumen. Ich ging von der Annahme aus, dafs damit der Bericht dem Leserkreise deutscher Zunge, für den er bestimmt war, direkt oder durch Vermittelung anderer Zeitschriften zugänglich sein würde. Dafs das erste Heft für 1903 der „Berichte der Deutsch. chem. Ges." erst am 24. Januar, das der „Zeitschr. f. anorgan. Chem." dagegen am 5. Januar erschien und die „Zeitschr. f. angew. Chem." den Bericht schon in das Heft vom 23. Dezember aufnahm, ist nicht meine Schuld und ich möchte auch niemandem darüber einen Vorwurf machen; auf ein paar Tage hin oder her kam es ja doch gar nicht an. Sehr bedauert habe ich, dafs durch ein Versehen meinerseits die „Zeitschrift für physikalische Chemie" nicht auch ein Exemplar des Manuskriptes erhielt, wie es ursprünglich in meiner Absicht gelegen hatte. Als ich von dritter Seite (am 13. Januar, also geraume Zeit vor dem Erscheinen der „Bemerkungen") davon Kenntnis erhielt, entschuldigte ich mich sofort brieflich bei Herrn Ostwald und übersandte gleichzeitig einen Abdruck des Berichtes. So leid mir das Versehen tut, so finde ich doch einigen Trost in dem Gedanken, dafs dem Leserkreise der „Zeitschr. f. physik. Chem." in seiner Mehrzal wohl auch eine der genannten drei Zeitschriften zugänglich ist, sowie in dem Umstande, dafs die „Zeitschr. f. physik. Chem." den Bericht ihren Lesern nur um eine Zahlenreihe gekürzt und in der anderen mit drei erheblichen Druckfehlern[4] übermittelt hat.

Bedauerlich ist, dafs gleich die erste der erbetenen Kritiken so schroff und „geräuschvoll" gehalten ist und sich vielfach statt mit der Hauptsache mit nebensächlichen Förmlichkeiten und Kompetenzfragen beschäftigt.

---

[4] Statt Ru 107.7 lies 101.7; statt Ag 101.93 lies 107.93; statt Th 222.5 lies 232.5.

Hannover, 19. März 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1903.

Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche.

Antwort an Herrn G. Bredig.

Von

R. Kremann.

In Band 34, Seite 202 dieser Zeitschrift wendet sich Herr Bredig gegen meine „Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen“[1] in zwei Punkten.

Zu deren erstem möchte ich zunächst kurz bemerken, dafs, wenn von einem „Gegensatz“ zwischen Herrn Bredigs und meiner Ansicht über die Methylorangesäure die Rede sein kann, er jedenfalls nicht auf dem von Herrn Bredig hervorgehobenen Gebiete liegt.

Die Resultate der Arbeit Winkelblechs, die mir wohl bekannt war, ich aber aus Versehen nicht zitiert hatte, berücksichtigend, schrieb ich damals:

„Da die basische Funktion von Methylorange sehr klein ist, wie sich aus der Bestimmung der Leitfähigkeit ergibt, könnten die Kationen nur in geringer Zahl auftreten.

Es wäre von Interesse gewesen, die Existenz solcher Kationen, ... nachzuweisen, ...“,

während Winkelblech (l. c.) schreibt:

„Sie[3] zeigt, ähnlich wie die anderen untersuchten Amidosäuren, keine merkliche basische Funktion.“

Hierin liegt in praxi kaum ein Gegensatz, wohl aber in Bezug auf die Annahme von Methylorangesäure als amphoteren Elektrolyten. Soweit aus den diesbezüglichen Arbeiten ersichtlich

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **33**, 87.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 546.

[3] Methylorangesäure ist gemeint.

ist, fassen sie BREDIG[1] und WINKELBLECH[2] trotz der von ihnen nicht nachgewiesenen Kationenbildung als solchen auf.

Nach BREDIG sind amphotere Elektrolyte solche Stoffe, die sowohl H˙- wie OH′-Ionen abzuspalten bezw. zu binden vermögen, also Basen gegenüber nach dem Schema:

$$R.OH \rightleftarrows RO' + H^{\cdot},$$

Säuren gegenüber nach dem Schema:

$$R.OH \rightleftarrows R^{\cdot} + OH'$$

reagieren. Ich verstehe diese Definition nun dahin, dafs sich also aktuelle Kationen und Anionen bilden. Würde man jedoch H˙-Bindung und Abspaltung ohne Bildung von aktuellen Kationen und Anionen als Kennzeichen eines amphoteren Stoffes ansehen, müfste man ja auch das Ion SO_4H' als einen solchen auffassen. Dann dürfte aber wohl der Begriff „amphoterer Stoff" ein allzu weiter werden.

Auch die weiteren Ausführungen des Herrn BREDIG, die Theorie meiner Überführungsversuche mit Methylorange betreffend, scheinen mir insofern auf einem Mifsverständnis zu beruhen, als ich mich in meiner Arbeit wohl kaum so ausgedrückt habe, als hätte ich geglaubt, das KÜSTERsche „Zwitterion" als solches könne eine Wanderungsrichtung haben. Ich wiederhole daher meinen Gedankengang etwas ausführlicher.

Will man nach meiner Auffassung der Definition BREDIGS von amphoteren Elektrolyten Methylorange als solchen auffassen, so müssen in saurer Lösung sich doch Kationen, wenn auch vielleicht nur in ganz geringer Konzentration, bilden, welcher Annahme ja in der Arbeit WINKELBLECHS deutlich Ausdruck gegeben wird. Ich gebe die betreffende Stelle hier wieder:

„Auch BREDIG berücksichtigt diesen Befund von LUNGE und MARMIER"[3] — dafs Diamidoazobenzol ebenso mit roter Farbe auf Säuren reagiert wie Methylorange — „und gibt die Erklärung der Reaktion an dieser Gruppe sehr einfach dahin, dafs die undissoziierte

[1] Vortrag vor der Elektrochem. Gesellschaft: „Über amphotere Elektrolyte und inneren Salze." *Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 34.

„Wenn ich hier noch daran erinnere, dafs . . . . . das Methylorange, das Kongorot u. s. w. solche amphotere Elektrolyte sind, ..."

[2] *Z. phys. Chem.* **36**, 550.

„In dem genannten Vortrage zeigte BREDIG, dafs manche amphotere Stoffe eine wichtige Rolle spielen . . . . ., sowie die in der Mafsanalyse verwendeten Indikatoren Methylorange und Kongorot.

[3] *Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 3—4.

Base gelb, ihr Ion rot ist. Also auch die Rotfärbung beim Methylorange rührt von **spurenhafter Salzbildung der Amidogruppe mit Säuren her.**“

Da die verschiedenen elektrisch neutralen Formen: Zwitterion, inneres Salz, undissoziierte Säure, Ammoniumhydrat beim Gleichgewicht stets in proportionalen Mengen auftreten, so ist irgend welche Entscheidung durch Gleichgewichtsbestimmungen (Leitfähigkeits-, Gefrierpunkts-, Löslichkeitsbestimmungen u. s. w.) zwischen der der einen oder anderen Annahme absolut unmöglich, jeder diesbezügliche Versuch nur ein Streit um Worte.

Die Frage, die ich mir stellte, war die folgende: Mit Hilfe von Winkelblechs Leitfähigkeitsmessungen liefsen sich die in nur geringer Konzentration eventuell auftretenden Kationen nicht konstatieren; kann man sie nicht vielleicht doch noch mit Hilfe von Überführungsversuchen nachweisen?

Bezeichnen wir das Anion der Methylorangesäuren mit R', die undissoziierte Säure mit RH, so können sich nach meiner Auffassung der Bredigschen Definition von amphoteren Elektrolyten in stark saurer Lösung Kationen nur durch Anlagerung von H˙-Ionen an das Küstersche Zwitterion nach der Gleichung:

$$\dot{R}H^{\cdot} + H^{\cdot} = H\dot{R}H^{\cdot}$$

bilden.[1] Über die Farbe solcher Kationen läfst sich a priori nichts aussagen; indes würde, selbst wenn sie farblos wären, trotzdem eine Verschiebung der gefärbten Grenzfläche eintreten. Denn in dem Maſse, als das ungefärbte Kation in die methylorangefreie Lösung[1] unter dem Einfluſs des Potentialgefälles gelangte, müſste es sich nach der Gleichung:

$$HRH^{\cdot} = {}^{\cdot}HR' + H^{\cdot}$$

wieder spalten.

Die Grenzschicht würde sich also so fortbewegen, als ob ein rotgefärbtes Kation vorhanden wäre. Wir haben also hier den Fall, dafs ein elektrisch neutraler Stoff eine Wanderungsrichtung hat. Genau dasselbe gilt ja auch mutatis mutandis für den nicht dissoziierten Anteil eines beliebigen Elektrolyten.

---

[1] Im Texte meiner Arbeit S. 92, Z. 2 v. u. heifst es irrtümlich „verdünnte Säure“ statt verdünnte Lösung.

Ich benütze die Gelegenheit noch einige andere Fehler richtig zu stellen: Seite 92, Z. 18 v. u. soll es heifsen OH'-Ionen statt H˙-Ionen und umgekehrt.

Seite 93, Z. 13 v. o. „Rhodanammonlösung“ statt „Kathodenammonlösung“.

Herr Prof. LUTHER machte mich gelegentlich darauf aufmerksam, dafs vielleicht auch die Wanderung der Kolloide zum Teil auf einem derartigen Gleichgewicht:

$$\text{Kolloid} + H_2O \rightleftarrows \text{Ionen}$$

beruht.

Die negativen Resultate meiner Versuche stimmen also vollends mit denen WINKELBLECHS darin überein, dafs sich in saurer Lösung keine aktuellen Kationen gebildet hatten. Eine virtuelle Kationenbildung nach den Gleichungen:

$$RH + H_2O = HRH^{\cdot} + HO'$$
$$HRH^{\cdot} + OH' = H_2O + {}^{\cdot}HR'$$

kann wohl kaum in Frage gezogen werden.

Meine Versuche fufsten auf der früher ausgesprochenen Ansicht des Herrn BREDIG über amphotere Elektrolyte, sowie ich sie nach der durchaus nicht ganz präzisen Ausdrucksweise in seinem Vortrag[1] und in der Arbeit von WINKELBLECH[2] verstanden und oben ausgeführt habe.

Neuerdings erklärt Herr BREDIG in seiner Antwort an mich, „dafs hier die basische Funktion der Methylorangesäure nicht darin besteht, wirkliche zur Kathode wandernde gefärbte Kationen mit nur positiver elektrischer Ladung zu bilden, sondern, wenn sich die basische Funktion des Indikators nur durch Addition von H-Ionen in das gelbe Sulfonsäureanion $(CH_3)_2NRSO_3'$ betätigt, so entsteht eben dadurch nur das KÜSTERsche Zwitterion $H^{\cdot}(CH_3)_2.NRSO_3'$. . . . .“ Diese neue Auffassung des Herrn BREDIG deckt sich also vollständig mit der seit langem von KÜSTER ausgesprochenen. Es mufs also Herr BREDIG seine frühere Ansicht, auf deren Grund ich meine Versuche ausführte, geändert haben oder erscheint eine Stelle bei WINKELBLECH[3] etwas unverständlich, die ich wörtlich anführe: „Es liegt also wohl kein Grund vor, bei der Methylorangesäure die besondere Annahme KÜSTERS zu machen; vielmehr sprechen verschiedene Tatsachen gegen deren Richtigkeit.“

Jedenfalls wäre es im Interesse des Verständnisses der BREDIGschen Definition der amphoteren Elektrolyte, wenn Herr BREDIG

[1] l. c.
[2] l. c.
[3] l. c. S. 574.

gelegentlich einmal mitteilte, ob er seiner jetzigen Ansicht 1. aktuelle Kationen- und Anionenbildung als Kriterium der amphoteren Elektrolyte auffasse und 2. Methylorange nunmehr als einen solchen ansehe.

Bezüglich des Zusammenhanges der stärkeren basischen Dissoziation mit der stärkeren Säuredissoziation bei amphoteren Elektrolyten habe ich zwar nicht — wie Herr Bredig schreibt — gesagt, daſs es so sein müsse, sondern nur, daſs es so ist, gebe aber gerne zu, daſs ich mich hätte noch etwas vorsichtiger dahin ausdrücken sollen, daſs es ziemlich häufig in etwa mehr als der Hälfte der untersuchten Fälle so ist.

Im zweiten Teil seiner Ausführungen bespricht Herr Bredig zunächst sehr ausführlich eine vermeintliche Fehlerquelle meiner Überführungsversuche mit alkalischen Chromoxyd- und Zinkoxydlösungen und warnt vor der Gefahr, aus einer einzigen physikochemischen Methode Schlüsse ziehen zu wollen. Auch ich bin im allgemeinen vollständig derselben Meinung wie Herr Bredig; nicht aber dann, wenn es sich um die Bestimmung der elektrolytischen Überführungsrichtung eines Stoffes handelt: denn das Vorzeichen eines Ions ist ja einzig und allein eben durch die Wanderungsrichtung definiert. Wenn ich z. B. Fehlingsche Lösung zwischen zwei alkalische Tartratlösungen schalte und eine Verschiebung der blauen Färbung nach der Anode beobachet, wenn ich ferner weiſs, daſs die blaue Färbung an die Anwesenheit von Kupfer gebunden ist, und wenn ich endlich konstatiert habe, daſs der blau gefärbte Bestandteil kein Kolloid ist, so kann ich aus diesem **einen** qualitativen Überführungsversuch schlieſsen, daſs die Existenz von Cu-Anionen ausgeschlossen ist: In der Fehlingschen Lösung ist Kupfer wenigstens zum Teil Bestandteil eines Anions.

Ein einzig richtig ausgeführter qualitativer Überführungsversuch muſs daher für die Bestimmung des Vorzeichens eines Ions genügen, und kann unter Umständen auch entscheidend sein für die Konstitutionsbestimmung des fraglichen Stoffes.

Herr Bredig erwähnt weiter, Herr C. Dittrich[1] und Herr T. Calvert[2] hätten sich auch schon der von mir benützten qualitativen Überführungsmethode bedient, „aber nur zur Bestätigung

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 29 (1899), 481.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 535.

und Illustrierung von Tatsachen, die bereits durch andere Methoden ermittelt waren."

Doch gerade Herr CALVERT mifst einem qualitativen Überführungsversuch entscheidende, — nicht bestätigende — Bedeutung zu,[1] er steht also in der Theorie auf demselben Standpunkte, den Herr BREDIG irrtümlicherweise mir zuschreibt. Die experimentelle Anordnung seiner Versuche ist durchaus nicht als einwandsfrei zu bezeichnen oder gar — wie dies Herr BREDIG tut — als mustergültig hinzustellen. Herr CALVERT erbringt nämlich nicht den Nachweis, dafs etwaige Kataphorese das Resultat seiner Versuche nicht beeinflufst habe, zumal er dieselben mit Agarlösung ausführte, die ja — wie H. MORSE fand[2] — besonders der Kataphorese unterliegt.

Das Gleiche gilt mutatis mutandis auch von den Versuchen von DITTRICH, der teilweise bei der Bestimmung der Wanderungsrichtung von Uranylsalzen Membranen von Pergamentpapier anwendete, ohne das Nichteintreten eventueller kataphoretischer Einflüsse zu erwähnen. Was im Besonderen die Ausführung meiner Überführungsversuche mit alkalischen Chromoxyd- und Zinkoxydlösungen betrifft, so habe ich zwei Gründe in meiner Arbeit seinerzeit ausführlich erwähnt, welche die von Herrn BREDIG angenommene Möglichkeit, dafs es sich bei mir um eine kataphoretische Überführung von Kolloiden handelt, äufsert unwahrscheinlich machen:

1. Die Gröfsenordnung der von mir beobachteten Verschiebung war unverhältnismäfsig viel bedeutender, als sie bei gleichem Potentialgefälle für Kolloide je zu beobachten war. Auch F. W. COTTRELL[3] fand, dafs die Diffusion in alkalischen Zinkoxydlösungen, falls sie kolloidale wären, entsprechend anderen Kolloiden eine bedeutend geringere als die beobachtete hätte sein müssen;

2. habe ich — was Herr BREDIG — übersehen zu haben scheint — den entscheidenden Versuch gemacht, das Chromoxyd im Gegen-

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 38, 535. Ich gebe die betreffende Stelle wörtlich wieder:

„Die Leitfähigkeitsmessungen haben die Existenz eines neuen Anions höchst wahrscheinlich gemacht. Dies wird aber erst durch den Nachweis einer Wanderung des Hyperoxyds entgegen der positiven Stromrichtung vollständig sicher gestellt, ...

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 41, 729.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 42, 419.

satz zu den Befunden von HERZ und FISCHER[1] bei richtiger Versuchsanordnung, d. h. gegen verdünntes Alkali statt gegen Wasser durch Pergament dialysiert, also wenigstens teilweise nicht kolloidal gelöst ist.

Auch bei Zinkoxyd habe ich mich überzeugt, dafs es dialysiert, es aber unterlassen, dieses Resultat anzuführen.

Mit Rücksicht auf das Gesagte halte ich daher qualitative Überführungsversuche, ohne ihren Wert irgendwie zu überschätzen, doch für etwas mehr als „ganz hübsche Vorlesungsversuche".

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **31**, 352.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie, März 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1903.

Studie über die quantitative Bestimmung des Antimons.

Von

Lewis A. Youtz.[1]

I.

Die Verflüchtigung der Chloride des Antimons und Zinns in konzentrierter Salzsäure.

Die Verdampfungstemperatur des trockenen Arsenchlorids liegt bei 134°, die des Antimontrichlorids bei 223° und die des Stannichlorids bei 114°. Diese großen Differenzen in den Siedepunkten und die große Leichtigkeit, mit welcher Arsen in der bekannten Fischerschen Arsendestillationsmethode überdestilliert werden kann, waren Veranlassung zu der folgenden Untersuchung über die Trennung von Antimon und Zinn.

Im Laufe dieser Arbeit wurde bald festgestellt, daß die Verflüchtigungstemperatur der Chloride in wässeriger Salzsäure nicht identisch ist mit der der trockenen Chloride. Beim Zinn liegt die Temperatur, bei der Stannichlorid in wässeriger Salzsäure überdestilliert, nahe beim Siedepunkt des wasserfreien Stannichlorids, also bei etwa 114°, wie die unten angegebenen Zahlen zeigen. Antimonchlorid dagegen verflüchtigt sich weit unterhalb 223°, und zwar beginnt es bei der Temperatur überzugehen, bei der der Siedepunkt der wässerigen Salzsäure konstant wird, also bei etwa 108°. Arsenchlorid verflüchtigt sich bei noch niedrigerer Temperatur, nämlich sobald der Chlorwasserstoff schnell aus der Lösung entweicht, also bei konzentrierten Säuren bei 75—80° oder sogar bei noch niedrigerer Temperatur. Bezüglich der Temperatur der Verflüchtigung von Arsentrichlorid aus wässerigen Lösungen scheint bei einigen Chemikern eine falsche Auffassung Platz gegriffen zu

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

haben. In einer neuen Auflage (1901) von PRESCOTT und JOHNSONS „Qualitative Analysis“ wird die Temperatur der Verflüchtigung von Arsen bei der gewöhnlichen FISCHERschen Destillation zu 132° angegeben, und JANNASCH[1] gibt die Temperatur 134° an. Diese letztere ist der Siedepunkt des wasserfreien Arsentrichlorids; es ist jedoch unmöglich, 134° für wässerige Salzsäure bei gewöhnlichem Atmosphärendruck zu erreichen. Sie beginnt bei 35° zu sieden; sodann steigt die Temperatur allmählich, bis sie (in New York) bei 107—108° konstant bleibt, während gleichzeitig die Konzentration der Säure (etwa 20°/₀ Chlorwasserstoff enthaltend) sich bis zur völligen Verdampfung nicht mehr ändert. Dies ist in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache. dafs Lösungen von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in Wasser durch Kochen nicht vollständig von ihrer Säure befreit werden können, und dafs nach einiger Zeit des Siedens die relativen Mengen von Säure und Wasser für jede der Lösungen konstant bleiben. Es wurde gefunden, dafs der Zusatz von Ferrosulfat in solchen Mengen, wie sie gewöhnlich beim FISCHERschen Destillationsverfahren verwendet werden, auf den Siedepunkt der Lösung nur wenig Einflufs hat und den letzteren nur um etwa 3—4° erhöht, wobei die Temperatur des Dampfes natürlich unverändert bleibt. REMSEN[2] gibt die Temperatur, bei der Arsen überzudestillieren beginnen, zu 100° an, und SCHNEIDER,[3] der die Destillationsmethode zuerst vorgeschlagen hat, nennt dieselbe Zahl.

Experimentelles.

Um die Destillationsmethode an den Chloriden von Antimon und Zinn zu prüfen, wurde eine bestimmte Menge des Chlorids in einen mit seitlichem Ansatzrohr und Kühler versehenen Destillationskolben gebracht, welcher durch einen Stopfen mit doppelter Bohrung verschlossen war. Im Stopfen safsen zwei Thermometer; das eine reichte in die siedende Lösung hinein, so dafs deren Temperatur festgestellt werden konnte, die Kugel des anderen befand sich in der Höhe des Abzugsrohres, so dafs auch die Temperatur der Dämpfe gemessen werden konnte. Die mit 50—150 ccm konzentrierter Salzsäure versetzte Chloridlösung wurde fraktioniert

[1] Gewichtsanalyse (1897), S. 176.
[2] *Inorganic Chemistry* 1898, 317.
[3] *Wien. Akad. Ber.* 6 (1881), 409.

destilliert; jede Fraktion wurde in Wasser aufgefangen und die entstehende Lösung auf das Metall mit Schwefelwasserstoff geprüft. Für jeden Versuch wurden 25 oder 50 ccm einer etwa $^1/_{10}$ norm. Standlösung von Antimon oder Zinn verwendet. Beim Stannochlorid wurde jedoch nur die Temperatur des Dampfes festgestellt und eine weit gröfsere Salzmenge verwendet. Die Ergebnisse für die vier Salze, nämlich für Stanno- und Stannichlorid und für Antimontri- und Antimonpentachlorid sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Versuch 1. Stannochlorid.

100 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Stannochloridlösung (Kahlbaumsches Präparat) wurden mit 150 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und viel Zinkchlorid versetzt und destilliert. Die Temperatur des Dampfes stieg allmählich auf 107—108°, wobei sich im Destillat kein Zinn zeigte. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis die Temperatur des Dampfes auf etwa 150° gestiegen war; es blieb dann nur fast trockenes Salz im Kolben zurück. Im Destillat war etwas Zinn nachweisbar, wenngleich nur sehr wenig im Verhältnis zu der angewandten Menge. Das überdestillierte Zinn war in Form von Stannisalz vorhanden.

Versuch 2. Stannochlorid.

Bei diesem Versuch wurden mehrere Gramm metallisches Zinn mit etwa 150 ccm konzentrierter Salzsäure (wie beim früheren Versuch) übergossen. Das Gemisch blieb eine Zeitlang stehen, wurde sodann mit Zinkchlorid versetzt und wie bei Versuch 1 destilliert. Erst bei einer Dampftemperatur von 110—115° gingen geringe Mengen Zinn über; sie waren im Destillat gleichfalls als Stannisalz enthalten.

Versuch 3. Stannichlorid.

25 ccm $^1/_{10}$ norm. Stannochloridlösung wurden zuerst mit Kaliumchlorat und viel überschüssiger Salzsäure behandelt, dann mit Zinkchlorid und nochmals mit Salzsäure versetzt. Folgendes sind die Resultate der Destillation.

Fraktion	Siedepunkt der Flüssigkeit	Dampf-temperatur	Im Destillat durch H_2S gefundenes Zinn
1	110—111°	107—107.5°	—
2	112—114	107—108	—
3	114—117	108	—

Nun wurde ein Chlorwasserstoffstrom durch die siedende Lösung getrieben.

Fraktion	Siedepunkt der Lösung	Dampf-temperatur	Im Destillat durch H_2S gefundenes Sn
4	117—125°	108°	—
5	125—185	111	Starker Niederschlag v. SnS_2
6	185—220	110—108	Starker Niederschlag v. SnS_2

Nach Zusatz weiterer konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wurde die Destillation im Chlorwasserstoffstrom fortgesetzt.

Fraktion	Siedepunkt der Flüssigkeit	Dampf-temperatur	Im Destillat durch H_2S gefundenes Zinn
7	120—162°	108°	Starker Niederschlag v. SnS_2
8	162—185	109	Starker Niederschlag v. SnS_2
9	185—195	105—108	Starker Niederschlag v. SnS_2

Beim Behandeln des Rückstandes im Kolben mit Schwefelwasserstoff nach dem Verdünnen mit Wasser zeigte sich, dafs nicht mehr als die Hälfte des Stannichlorids überdestilliert war; die Hauptmenge desselben befand sich in der fünften und sechsten Fraktion.

Versuch 4. Stannichlorid.

Dieser Versuch diente zur Feststellung des Einflusses der Schwefelsäure. Stannochlorid (25 ccm der $^1/_{10}$ norm. Lösung) wurde mit Königswasser oxydiert, mit überschüssiger Salzsäure und sodann mit 25 ccm starker Schwefelsäure versetzt. Bei wiederholten Destillationen ging kein Stannichlorid über. Die Temperatur stieg bis auf 220°. Es hinterblieb Stannisulfat als nichtflüchtiger Stoff.

Versuch 5. Fünfwertiges Antimon.

25 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Antimontrichloridlösung wurden mit Salpetersäure und überschüssiger Salzsäure oxydiert.

Fraktion	Siedepunkt der Flüssigkeit	Dampf-temperatur	Durch H_2S im Destillat gefundenes Antimon
1	111—112°	105—106°	—
2	112—119	106—107	—
3	119—125	107	—
4	125—130	107	—
5	130—145	107	—
6	145—185	107—108	Spur

Versuch 6. Fünfwertiges Antimon.

Es wurde ebensoviel Antimon wie bei Versuch 5 verwendet, mit Königswasser und überschüssiger Salzsäure oxydiert und mit viel Zinkchlorid zur Erhöhung des Siedepunktes versetzt.

Fraktion	Siedepunkt der Flüssigkeit	Dampf-temperatur	Durch H_2S im Destillat gefundenes Antimon
1	106°	100°	—
2	106—110	100—106	—
3	110—117	106—106.5	—
4	117—145	106.5—107	—
5	145—185	107—108	Spur
6	185—275	108—115.5	Geringe Spur

Versuch 7. Fünfwertiges Antimon.

Zum Rückstand von Versuch 6 wurde Chlorwasserstoffsäure gefügt und die Destillation dann im Chlorwasserstoffstrom fortgesetzt.

Fraktion	Siedepunkt der Flüssigkeit	Dampf-temperatur	Antimon im Destillat
1	120—145°	107°	—
2	145—185	108	Spur
3	185	112	Spur

Versuch 8. Fünfwertiges Antimon.

10 g festes Antimontrichlorid wurden mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert und dann destilliert.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
1	112°	107°	Spur
2	118	108	Spur
3	118	108	—

Versuch 9. Fünfwertiges Antimon.

Nach Zusatz von Zinkchlorid und konzentrierter Salzsäure zum Rückstand von Versuch 8 wurde weiter destilliert.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
1	108—110°	107.5°	Spur
2	110—111	108	—
3	111—120	108	—
4	120—130	108—109	Spur
5	130—155	109—111	Schwacher Niederschlag
6	155—210	111	Schwacher Niederschlag

Versuch 10. Antimontrichlorid.

25 ccm der $^1/_{10}$ norm. Antimontrichloridlösung wurden mit viel konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Zinkchlorid destilliert.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
1	100—110°	104°	—
2	110—112	104—107	Spur
3	112—115	107—108	Spur
4	115—120	108	Deutlicher Niederschlag
5	120—130	108	Großer Niederschlag
6	130—145	109	Großer Niederschlag
7	145—210	110	Noch stärkerer Niederschlag

Während der siebenten Fraktion wurde ein Chlorwasserstoffstrom durchgeleitet. Sodann wurde konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und die Destillation im Salzsäurestrom wiederholt.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
8	115—125°	107°	Starker Niederschlag
9	125—145	108.5	Starker Niederschlag
10	145—170	112	Starker Niederschlag

Bei der Vereinigung aller Fraktionen dieses Versuches zeigte sich, daſs etwa $^2/_3$—$^3/_4$ des gesamten Antimons überdestilliert waren; durch fortgesetzte Destillation mit Zinkchlorid würde schlieſslich wahrscheinlich alles übergegangen sein.

Versuch 11. Antimontrichlorid.

50 ccm der $^1/_{10}$ norm. Antimontrichloridlösung mit der entsprechend groſsen Menge Salzsäure wurden angewandt; während des letzten Teiles der Destillation wurde 1 g Natriumchlorid hinzugefügt.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
1	110°	108°	Spur
2	110	108	Spur
3	110	108	Spur
4	110	108	Wenig mehr als eine Spur

Nach Salzsäurezusatz wurde die Destillation im Salzsäurestrom fortgesetzt.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
5	110°	108°	Spur
6	110	108	Spur
7	110	108	Spur

Es wurde nochmals Salzsäure und dann 1 g Natriumchlorid zugesetzt.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
8	110°	108°	Spur
9	110	108	Spur

Hierauf wurde Zinkchlorid und nochmals Salzsäure hinzugefügt und weiter destilliert.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
10	110—112°	108°	Spur
11	112—115	108	Deutliche Spur
12	115—125	108.5	Deutlicher Niederschlag
13	125—150	111	Starker Niederschlag

Versuch 12. Antimontrichlorid.

25 ccm der $^1/_{10}$ norm. Antimontrichloridlösung wurden mit viel Salzsäure und 1 g Natriumchlorid versetzt und destilliert.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
1	110°	107°	—
2	110	107	—
3	110	107	—

Nach Zusatz von Zinkchlorid und Salzsäure wurde weiter destilliert.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
4	110°	107°	—
5	111	108	Spur
6	111—115 (Strom HCl)	108	Spur
7	115—120 (Strom HCl)	108—108.5	Deutlicher Niederschlag
8	120—125 (Strom HCl)	108.5	Starker Niederschlag

Versuch 13. Antimontrichlorid.

Ich nahm 25 ccm einer 1 %igen Antimontrichloridlösung und versetzte sie mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit begann bei 70° zu sieden, der Siedepunkt stieg schnell auf 117°. Der Dampf hatte dann eine Temperatur von 100° (Zeitdauer 2—3 Minuten). Bis dahin war kein Antimon überdestilliert.

Die weiteren Resultate waren die folgenden:

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
1	122°	108°	Spuren
2	130	107.5	Schwacher Niederschlag
3	150	105	Gröfserer Niederschlag
4	175	105—104—105	Gröfserer Niederschlag
5	200	106	Spur
6	220	104.5	—
7	260	123	—

Im ganzen waren bis hierher 0.0150 g Antimon (Metall) überdestilliert. Nun wurden 50 ccm Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt und die Destillation wiederholt.

Fraktion	Sp. der Flüssigkeit	Dampftemp.	Antimon im Destillat
1	98°	90°	—
2	117	106	Spur
3	125	108	Schwacher Niederschlag
4	145	107	Gröfserer Niederschlag
5	175	107—104—106	Schwächerer Niederschlag
6	220	105	Sehr geringe Spur

Versuch 14. Arsenchlorid.

Es wurde 1 g Arsentrioxyd angewandt, in Salzsäure gelöst und mit Kaliumchlorat oxydiert. Nach Zusatz von Zinkchlorid und von 15 g Ferrosulfat wurde im Salzsäurestrom destilliert.

Das Arsen begann bereits unterhalb 100° unterzugehen; die Temperatur stieg nicht über 112° in der Flüssigkeit und über 108° im Dampf. Nach 40 Minuten war alle arsenige Säure bis auf Spuren überdestilliert.

Diskussion der Resultate.

Die Versuche 1 und 2 zeigen, dafs Stannochlorid bis gegen 150° vollständig nichtflüchtig ist, da die Spuren von Zinn im Destillat als Stannisalz vorhanden waren. Dies war zweifellos zurückzuführen auf die Oxydation eines kleinen Teiles des Stannochlorids durch den im Kolben und dem benutzten Wasser vorhandenen Sauerstoff.

Aus den Versuchen 5, 6, 7, 8 und 9, bei denen das Antimon nach der Oxydation mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat destilliert werden sollte, erkennt man, dafs das Antimon nicht eher beginnt überzugehen, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 145°, die der Dämpfe auf 108° — das Maximum für wässerige Salzsäure — ge-

stiegen ist; aber auch bei beträchtlich höheren Temperaturen destillieren nur Spuren des Chlorids. Erwähnenswert ist, daſs nur noch sehr wenig Salzsäure und Wasser im Kolben zurückbleibt, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 145° beträgt; die Flüssigkeit, eine sehr konzentrierte Antimonlösung, und der Dampf, der die Maximaltemperatur für wässerige Salzsäure erreicht hat, steigern ihre Temperatur von diesem Punkte an über dies Maximum hinaus.

Die Tatsache, daſs das Antimon nach der Überführung in den fünfwertigen Zustand nicht mehr flüchtig ist, muſs ohne Zweifel zurückgeführt werden auf die Bildung einer Antimonsäure durch Hydrolyse des zuerst entstandenen Pentachlorids, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl.$$

Das aus metallischem Antimon durch überschüssiges Chlor dargestellte Antimonpentachlorid ist sehr flüchtig und destilliert bei wesentlich niedrigerer Temperatur als das Trichlorid, wobei es gleichzeitig zum Teil in letzteres und Chlor zerfällt. Wenn das Pentachlorid jedoch mit überschüssigem Wasser behandelt wird, so bildet es eine Lösung, aus der es nicht flüchtig ist, genau so, wie das Antimon auch aus einer mit Königswasser oder Kaliumchlorat oxydierten Lösung nicht entweicht. Diese Neigung zur Bildung einer Säure beim Übergang in die höchste Oxydationsstufe ist in analoger Weise vorhanden beim Phosphor und Arsen, die mit Königswasser in Phosphorsäure bezw. Arsensäure übergehen. Dieselbe Eigentümlichkeit zeigt sich beim Wismut, obgleich dies so stark ausgeprägte metallische Eigenschaften besitzt, daſs es durch Königswasser oder Kaliumchlorat nicht in den fünfwertigen Zustand übergeführt werden kann. In alkalischer Lösung wird Wismut jedoch durch Einleiten von Chlor in eine Wismutsäure — $HBiO_3$ — übergeführt. Wir haben also bei allen Elementen dieser Gruppe des periodischen Systems die analoge Erscheinung, daſs sie nach Überführung in ihre höchste Oxydationsstufe in wässeriger Lösung durch Hydrolyse in eine Säure verwandelt werden; die Tendenz hierzu nimmt vom Phosphor ab bis zum Wismut, bei dem sie fast völlig verschwunden ist.

Der Mangel an Flüchtigkeit kann nicht, wie dies von einigen Chemikern[1] geschieht, auf die Bildung von Doppelchloriden mit

---

[1] Clowes und Colemans „Quantitative Analysis". 3. Ausgabe. S. 270.

Kaliumchlorid zurückgeführt werden, da bei Versuch 5 die Temperatur der Verflüchtigung ebenso hoch lag. wie bei den anderen Versuchen, bei denen Kaliumchlorat zur Oxydation benutzt wurde, obgleich in diesem Falle überhaupt kein Alkalichlorid zur Bildung eines Doppelsalzes vorhanden war. Die geringe Verflüchtigung des Antimons bei Beginn der Destillation in Versuch 8 und 9 ist zweifellos zurückzuführen auf unvollständige Oxydation der angewandten grofsen Antimonmenge, so dafs ein Teil derselben als Trichlorid vorhanden war, welches bei jener Temperatur, wie andere Versuche zeigen, flüchtig ist.

Aus dem Versuch 3 erkennt man, dafs das Stannichlorid sich nur verflüchtigt, wenn die Temperatur des Dampfes über den Siedepunkt des trockenen Salzes steigt. Diese Dampftemperatur wurde aber nur erreicht, wenn die Temperatur der Flüssigkeit zwischen 125° und 185° liegt. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff scheint keinen Einflufs auf die Flüchtigkeit des Stannichlorids zu haben. Aus Versuch 4 scheint hervorzugehen, dafs die Schwefelsäure das Stannichlorid in ein Sulfat überführt, welches bei der Versuchstemperatur nicht flüchtig ist.

Versuche 10—13. Antimontrichlorid ist dem Arsenchlorid in Bezug auf seine Verflüchtigung aus salzsaurer Lösung ähnlich, doch wird es langsamer und bei etwas höherer Temperatur ausgetrieben, wie man aus Versuch 14 erkennt. Spuren von Antimon destillierten über, sobald die Temperatur der Lösung das Maximum für wässerige Salzsäure erreichte. Diese geringe Verflüchtigung dauerte an, bis die Temperatur der Flüssigkeit schnell stieg, und nachdem der Dampf schon den Punkt erreicht hatte, wo seine Temperatur über das Maximum für wässerige Salzsäure zu steigen begann.

In Versuch 13, wo zur Steigerung der Temperatur Schwefelsäure zugesetzt wurde, destillierte Antimon langsam über, bis praktisch die ganze Salzsäure ausgetrieben war und nur noch Antimon und Schwefelsäure im Kolben zurückblieb. Dann hörte die Destillation des Antimons auf, zweifellos wegen der Bildung eines bei der erreichten Temperatur nicht flüchtigen Antimonsulfats. Bei weiterem Salzsäurezusatz zum Rückstand und nochmaliger Destillation ging zuerst wieder Antimon über, doch hörte diese Destillation wieder auf, sobald alle Salzsäure vertrieben war. Hieraus ergibt sich, dafs das Antimon bei dem Versuch in Gegenwart starker Salzsäure als

Chlorid vorhanden ist; ob es in der Lösung als Chlorid oder Sulfat besteht, hängt — entsprechend dem Gesetz der Massenwirkung — davon ab, welche Säure im Überschuſs vorhanden ist.

Schluſsfolgerungen.

1. Eine praktische analytische Trennung von Zinn und Antimon kann durch Destillation nicht erreicht werden.

2. Das durch Salpetersäure oder Kaliumchlorat in wässeriger Lösung oxydierte Antimon ist beim Kochpunkte der wässerigen Chlorwasserstoffsäure vollständig nichtflüchtig, und zwar wahrscheinlich wegen der Bildung von Antimonsäure.

Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor EDMUND H. MILLER ausgeführt.

Havemeyer Laboratories of Columbia University.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1903.

Über die
Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Vanadinsäure.

Von

FRITZ EPHRAIM.

Vanadinsäure löst sich in rauchender Chlorwasserstoffsäure mit so intensiv schwarzbrauner Farbe auf, dafs schon sehr geringe Mengen dieser Substanz genügen, eine vollständig undurchsichtige Lösung hervorzurufen. Durch Zusatz von wenig Wasser erleidet jedoch die dunkle Flüssigkeit einen Farbenumschlag in gelb, woraus hervorgeht, dafs die dunkle Farbe durch eine, nur in ganz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure beständige Verbindung hervorgerufen wird, die schon bei geringer Verdünnung mit Wasser zerfällt.

Die Versuche, welche ich auf Anregung des Herrn Prof. C. FRIEDHEIM zur Isolierung dieser Verbindung anstellte, begegneten zunächst erheblichen Schwierigkeiten, weil schon bei gelindem Erwärmen der Lösung, wie bereits BERZELIUS[1] beobachtete, unter Reduktion der Vanadinsäure Chlorentwickelung eintritt, während in kalter konzentrierter Salzsäure nur eine sehr langsame Auflösung stattfindet, und auch die kalte Lösung nach einiger Zeit von selbst der Reduktion anheim fällt.

Als in eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung bei — 18° Salzsäuregas eingeleitet wurde, schied sich kein festes Produkt aus.

Da sich nun Vanadinsäure in wässeriger Fluorwasserstoffsäure sehr reichlich löst, so wurde versucht, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine solche gekühlte, sehr konzentrierte Lösung ein festes Reaktionsprodukt zu gewinnen. Aber auch dieser Versuch glückte nicht; die beim Einleiten der Chlorwasserstoffsäure eintretende Braunfärbung war, trotz der stärkeren Konzentration,

[1] *Pogg. Ann.* 22, 1.

weniger intensiv, als bei Abwesenheit von Flufssäure, und die Lösung unterlag noch rascher der Reduktion.

Da somit der fragliche Körper in freiem Zustande nicht isolierbar zu sein schien, so wurde versucht, ihn in Gestalt eines Doppelsalzes abzuscheiden.[2] PETERSEN[3] hat nämlich durch Lösen von Oxyden des Vanadins in Fluorwasserstoffsäure und Zufügen von Metallfluoriden eine Reihe gut krystallisierender Doppelfluoride, auch vom fünfwertigen Vanadin, erhalten. Man hätte demnach erwarten können, dafs in chlorwasserstoffsaurer Lösung mit Metallchloriden analoge Chlorverbindungen entstehen würden. Aber weder Vanadinpentoxyd noch Tetroxyd gab in salzsaurer Lösung mit Metallchloriden Doppelsalze. Dafs solche Doppelsalze überhaupt höchst unbeständig zu sein scheinen, wird in der folgenden Mitteilung dargetan werden.[4]

Endlich aber gelang mir die Isolierung des Einwirkungsproduktes der Salzsäure auf Vanadinsäure durch Behandeln von fester Vanadinsäure oder von Vanadaten mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.

Bereits vor zirka 40 Jahren hat ŠAFAŘIK[5] gasförmige Salzsäure über erhitzte Vanadinsäure geleitet; er hatte dabei ein dunkelrotes, klebriges, leicht flüchtiges Liquidum erhalten, das er auch analysierte, ohne mit Sicherheit eine Formel dafür aufstellen zu können. Vor neun Jahren haben alsdann SMITH und HIBBS[6] die gleiche Beobachtung veröffentlicht, ohne die Arbeit ŠAFAŘIKS zu erwähnen. Ihr Verdienst besteht darin, dafs sie diese Reaktion zur quantitativen Trennung des Vanadins vom Alkalimetall zu verwenden lehrten, denn sämtliches Vanadin verflüchtigt sich in Gestalt rotbrauner Dämpfe, und es kondensiert sich eine „rötlichbraune,

---

[2] BRAUNER, *Monatsh. f. Chem.* 3, 58 hat zwar bereits aus der Lösung von Vanadinpentoxyd in starker Salzsäure durch Platinchlorid einen Körper von der Zusammensetzung $VOCl_2.PtCl_4 + 10^1/_2 H_2O$ erhalten. In diesem Doppelsalz liegt aber schon ein Reduktionsprodukt, ein Salz der Dioxydstufe vor; es ist jedoch fraglos, dafs die Vanadinsäure zunächst als Pentoxydverbindung in Lösung geht, da die Chlorentwickelung erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen stattfindet.

[3] *Journ. prakt. Chem.* 40, 44. 193. 271.

[4] Vom Vanadintrichlorid ist übrigens ein Doppelsalz erhalten worden, dem wahrscheinlich die Formel $VCl_3.KCl$ zukommt. (LOCKE und EDWARDS *Am. Chem. Journ.* 20, 594.)

[5] *Ber. d. Wien. Ak.* 47 [2], 252.

[6] *Z. anorg. Chem.* 7, 41.

halbdurchsichtige, ölige Flüssigkeit.“ Für diese Flüssigkeit geben die Verfasser, allerdings mit Vorbehalt, die Formel $2VO_2.3H_2O.4HCl$; sie soll nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad Na_4V_2O_7 + 4HCl = 4NaCl + V_2O_5.2H_2O,$$

$$\text{II.}\quad V_2O_5.2H_2O + 6HCl = 2VO_2.3H_2O.4HCl + Cl_2$$

entstanden sein.

Die Gleichung I ist zweifellos richtig, Salzsäure macht aus Natriumvanadat natürlich zunächst Vanadinsäure frei. Daher benutzte ich bei späteren Versuchen anstatt des Natriumsalzes direkt die freie Vanadinsäure.

Wenn Gleichung II richtig wäre, so müfste sich in den entweichenden Gasen Chlor vorfinden, jedoch konnte ich, wenigstens bei Einhaltung mäfsiger Temperaturen, nur unwesentliche Mengen Chlor darin nachweisen. Darin liegt bereits ein Beweis, dafs der Reaktionsverlauf ein anderer ist.

Überaus charakteristisch für die Reaktion sind die roten Dämpfe, welche sich durchaus nicht, wie man aus SMITH und HIBBS Angaben entnehmen mufs, durch Abkühlung zu der braunen Flüssigkeit verdichten lassen; sie sind offenbar von dieser Flüssigkeit verschieden, gehen selbst durch meterlange, gekühlte Glasröhren hindurch, und sind viel eher einem feinen Staubnebel, als einem Flüssigkeitsdampf zu vergleichen. Diese Beobachtung erwies sich für die Erklärung der Reaktion von gröfster Wichtigkeit. Mehrere Autoren[7] haben nämlich beobachtet, dafs das zitronengelbe Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$, an feuchter Luft rote Nebel von Vanadinpentoxyd ausstöfst, mit wenig Wasser oder mit ganz konzentrierter Salzsäure, eine schwarzbraune Flüssigkeit bildet, und mit mehr Wasser nach der Gleichung:

$$\text{III.}\quad 2VOCl_3 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl$$

festes rotes Vanadinpentoxyd ausscheidet.

Es ist aber leicht verständlich, dafs sich aus Vanadinsäure und Salzsäure Vanadinoxytrichlorid bilden kann:

$$\text{IV.}\quad V_2O_5 + 6HCl = 2VOCl_3 + 3H_2O.$$

Wie man sieht, bildet sich jedoch zu gleicher Zeit auch Wasser, und dieses mufs zum Teil sofort wieder nach Gleichung III

---

[7] ROSCOE, *Ann. Chem.* Suppl. **6**, 108; ŠAFAŘIK, *Ber. d. Wien. Ak.* **33**, **9** u. a. m.

mit dem Vanadinoxychlorid reagieren, indem es teils die roten Nebel (V_2O_5), teils die ölige dunkelbraune Flüssigkeit (Lösung von $VOCl_3$ in konzentrierter HCl) bildet. Wenn sich dann bei der Reaktion mehr Wasser bildet, so scheidet dies aus der braunen Flüssigkeit wieder freies Vanadinsäureanhydrid aus, welches seinerseits durch die stets im Überschufs vorhandene Salzsäure wieder nach Gleichung IV in $VOCl_3$ verwandelt wird, dasselbe Spiel beginnt von neuem, und so erklärt sich die grofse „Flüchtigkeit" des Öles im Salzsäurestrom.

Zum Beweis dieser Vermutung war es jedoch nötig, das Vanadinoxytrichlorid, trotz des gleichzeitig entstehenden Wassers, in Substanz zu isolieren. Eine Reihe vergeblicher Versuche, welche zu diesem Ziele führen sollten, möge hier übergangen werden; sie alle scheiterten daran, dafs der Siedepunkt des Vanadinoxytrichlorids dem der konzentrierten wässerigen Salzsäure (gebildet aus dem im Salzsäurestrom entstehenden Reaktionswasser), sehr nahe liegt. Als jedoch Vanadinsäure, gemischt mit wasserentziehenden Mitteln, der Behandlung im Salzsäurestrom unterworfen wurde, destillierte in der Tat reines zitronengelbes Vanadinoxytrichlorid, welches alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften besafs. Seine Reinheit wurde durch folgende Analysen bestätigt:

I. 0.0340 g Substanz verbrauchten, mit SO_2 reduziert, zur Reoxydation 0.00634 g $KMnO_4$.

II. 0.0588 g Substanz verbrauchten 0.01086 g $KMnO_4$.
0.0588 g Substanz ergaben 0.1450 g AgCl.

Berechnet für $VOCl_3$:		Gefunden:
V = 30.05 %	I.	V = 30.22 %
	II.	V = 29.94
Cl = 60.74		O = 61.01

Zur Ausführung dieses Versuches wurde Vanadinpentoxyd mit Phosphorpentoxyd durch Schütteln in einem Wägegläschen innig gemengt und in eine Röhre gefüllt, welche an einem Ende umgebogen und etwas ausgezogen war; diese Röhre konnte in einem an zwei Seitenwänden mit Tubus versehenen Trockenschranke erhitzt werden. Das ausgezogene Ende der Röhre ragte durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen bis auf den Boden eines Präparatenröhrchens; durch die zweite Öffnung des Gummistopfens führte ein längeres Glasrohr zu einem Chlorcalciumrohr. Läfst man nun durch den aufs sorgfältigste getrockneten Apparat einen langsamen Strom trockenen Salzsäuregases streichen, während man den Trocken-

schrank auf 60—80° erwärmt (die Reaktion geht übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam von statten), so treten im Apparat keine braunen Nebel und auch kein braunes Öl auf, sondern es destilliert reines zitronengelbes Vanadinoxytrichlorid in das Präparatenröhrchen hinein, welches durch seinen gelben Dampf kenntlich ist. Da das Oxytrichlorid im Salzsäurestrom leicht flüchtig ist, so empfiehlt es sich, das Präparatenröhrchen gut zu kühlen. Trotzdem reifst die Salzsäure erhebliche Mengen $VOCl_3$ mit, die dann beim Austritt in die feuchte Luft, also erst aufserhalb des Apparates, die braunen Dämpfe bilden, welche Šafařik, sowie Smith und Hibbs für das eigentliche Reaktionsprodukt gehalten haben.

Das Phosphorpentoxyd läfst sich auch durch andere wasserentziehende Mittel, so z. B. durch Zinkchlorid ersetzen, doch bewährte sich Phosphorpentoxyd noch am besten. Konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kupfersulfat dagegen sind unbrauchbar, da sie die Reduktion der Vanadinsäure begünstigen; bei Anwendung dieser Mittel tritt stets freies Chlor auf. Eine sehr geringe Reduktion scheint auch bei Anwendung von Phosphorpentoxyd eintreten zu können; es wurden nämlich bisweilen nach Beendigung der Reaktion kleine, glänzend grüne Blättchen im Rohre beobachtet, welche wohl aus $VOCl_2$ bestanden haben.

Da der Salzsäurestrom viel Oxytrichlorid entführt, so ist die Ausbeute schwankend und meist recht gering.

Durch die vorliegende Untersuchung dürfte erstens bewiesen sein, dafs die braune Farbe der Lösung von Vanadinpentoxyd in ganz konzentrierter Salzsäure auf die Gegenwart von Vanadinoxytrichlorid zurückzuführen ist, zweitens nachgewiesen sein, dafs die Auffassung von Šafařik, sowie von Smith und Hibbs über die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Vanadinsäure unrichtig war.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen 20. März 1903.

Versuche zur Darstellung chlorhaltiger Doppelverbindungen des Vanadinpentoxyds.

Von

FRITZ EPHRAIM.

Bevor es, wie in der vorstehenden Arbeit beschrieben, gelungen war, das bei der Behandlung von Vanadinsäure mit Chlorwasserstoffsäure entstehende Vanadinoxytrichlorid von dem gleichzeitig entstehenden Wasser zu trennen und als $VOCl_3$ zu identifizieren, hatte ich verschiedene Versuche angestellt, das Chlorid in Gestalt einer Doppelverbindung, etwa als Kaliumchloriddoppelsalz, abzuscheiden. Da diese Versuche aber alle resultatlos verliefen, so stellte sich die Notwendigkeit heraus, derartige chlorhaltige Vanadindoppelsalze erst einmal auf anderem Wege darzustellen, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Die Darstellung solcher Verbindungen schien sich auf verschiedene Weise ermöglichen zu lassen: Analoge Fluorverbindungen sind bereits von verschiedenen Forschern sehr ausführlich beschrieben worden. So erhielt z. B. DITTE[1] durch Zusammenschmelzen von Vanadinsäure mit Fluorkalium, je nach den angewandten Mengenverhältnissen, Verbindungen wie $2KFl.V_2O_5$; $KFl.2V_2O_5$; $KFl.4V_2O_5$ u. a. m. Bei Anwendung von Chlorkalium statt Fluorkalium hätte man daher analoge Chlorverbindungen erwarten dürfen.

Solche Chlorverbindungen bilden sich jedoch nicht. Vielmehr wirkt das Chlorkalium unter Chlorentwickelung reduzierend auf Vanadinsäure ein. Die Reduzierbarkeit der Vanadinsäure durch Halogenverbindungen nimmt nämlich mit wachsendem Atomgewicht des Halogens sehr erheblich zu. So beobachtete DITTE,[2] daſs Jod-

---

[1] *Compt. rend.* **105**, 1067.

[2] *Compt. rend.* **103**, 55.

kalium die Vanadinsäure schon in kalter wässeriger Lösung zu reduzieren vermag. Andererseits hatte aber HAUTEFEUILLE[3] durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium mit Vanadinsäure den Wagnerit $CaCl_2.Ca_3(VO_4)_2$, also ein Salz der Pentoxydstufe, erhalten, so daſs sich die reduzierende Wirkung des Kaliumchlorids nicht mit Sicherheit voraussehen lieſs.

Schmilzt man also Vanadinsäure mit Chlorkalium in beliebigem Verhältnis im offenen Platintiegel, so entweicht Chlor, und die Vanadinsäure erleidet Reduktion nach der Gleichung

$$V_2O_5 + 2KCl = V_2O_4 + K_2O + Cl_2.$$

Bei Luftzutritt wird jedoch die reduzierte Vanadinsäure sofort wieder oxydiert, so daſs als Endprodukt vanadinsaures Kalium entsteht:

$$V_2O_4 + K_2O + O = 2KVO_3.$$

Schmilzt man aber bei Abschluſs der Luft, so kann die letzte der beiden Gleichungen nicht vor sich gehen; man erhält dann ein graugrünes, in Wasser unlösliches, chlorfreies Reduktionsprodukt der Vanadinsäure, ein Gemisch von Pentoxyd und Tetroxyd, welches etwa der BRIERLEYschen[4] Verbindung $V_2O_4.2V_2O_5$ entsprechen dürfte, jedoch keine ganz konstante Zusammensetzung zeigte. — Die obigen Gleichungen sind übrigens insofern nur schematisch zu denken, als die Reduktion einerseits nicht bis zur völligen Überführung in V_2O_4 fortschreitet, andererseits so langsam von statten geht, daſs selbst bei halbstündigem Schmelzen noch unveränderte Vanadinsäure vorhanden ist, welche sich mit dem Kaliumvanadat zu einer Reihe von teilweise bisher noch unbekannten sauren Vanadaten vereinigt.

Auf diesem Wege lieſsen sich also keine Doppelchloride erhalten. Nun ist, wie erwähnt, eine groſse Reihe von Vanadindoppelfluoriden bekannt, und es war möglich, daſs diese durch Umsetzung mit Chlorcalcium, neben unlöslichem Fluorcalcium, das entsprechende Doppelchlorid ergeben würden, etwa nach der Gleichung:

$$2KFl.VO_2Fl + 3CaCl_2 = 2KCl.VO_2Cl + 3CaFl_2.$$

Diese Reaktion tritt in der Tat ein, und zwar in verdünnt Lösungen allmählich, in konzentrierten sofort. Zunächst bil

[3] ... rend. 77, 896.

[4] ... 1886. 30.

sich hierbei das Calciumsalz der Fluordoppelverbindung nach der Gleichung:

$$2\,KFl.VO_2Fl + CaCl_2 = CaFl_2.VO_2Fl + 2\,KCl.$$

Dieses Calciumsalz bleibt in Lösung, ebenso wie das analog erhaltene Magnesium- und Ferrisalz, während das Baryumsalz schwer löslich ist und auch in verdünnter Lösung sofort ausfällt; durch seine Analyse konnte der Beweis erbracht werden, dafs die Reaktion in erster Phase den beschriebenen Verlauf nimmt.

Die leicht löslichen Calcium-, Magnesium- und Ferrisalze unterliegen jedoch alsbald einer weiteren Veränderung. Es scheidet sich nämlich in heifsen konzentrierten Lösungen sofort, in kalten, verdünnten sehr langsam, rotes Vanadinsäurehydrat in sehr voluminöser Form ab, so dafs meist die ganze Masse gesteht. Diese zweite Reaktion verläuft wahrscheinlich in folgender Weise:

Zuerst wird das Fluordoppelsalz in das Chlordoppelsalz verwandelt, etwa nach der Gleichung[5]

$$\text{I.}\quad 2\,Ca\langle{}^{O}_{O}\rangle V\langle{}^{Fl}_{Fl}_{Fl} + 3\,CaCl_2 = 2\,Ca\langle{}^{O}_{O}\rangle V\langle{}^{Cl}_{Cl}_{Cl} + 3\,CaFl_2.$$

Das entstandene Chlordoppelsalz ist jedoch offenbar sehr unbeständig und zerfällt nach der Gleichung:

$$\text{II.}\quad Ca\langle{}^{O}_{O}\rangle V\langle{}^{Cl}_{Cl}_{Cl} + 2\,H_3O = Ca\langle{}^{O}_{O}\rangle V\langle{}^{O}_{OH} + 3\,HCl.$$

In dritter Phase endlich setzt die bei II entstandene Salzsäure aus dem Calciumvanadat die Vanadinsäure in Freiheit.

In den Kreis der Untersuchung sollten auch die Ditteschen Doppelfluoride vom Typus $xV_2O_5 \cdot yKFl$ gezogen werden, doch gelang es mir nicht, dieselben nach Dittes[6] Angaben zu erhalten. Beim Eintragen von Vanadinpentoxyd in geschmolzenes Kaliumfluorid und Umkrystallisieren der Schmelze aus Wasser traten zwar äufserlich die von Ditte beschriebenen Erscheinungen ein; als Reaktionsprodukt entstand jedoch, anstatt der Ditteschen Salze, die

[5] Über die Konstitutionsformel vergl. die folgende Notiz.

[6] l. c.

von PETERSEN zuerst dargestellte Verbindung $2KFl.VO_2Fl$ eventuell deren Umwandlungsprodukt $3KFl.2VO_2Fl$. Die Analysenzahlen für Vanadin und Kalium sind bei einigen der DITTEschen Salze denen dieser Verbindungen ziemlich ähnlich und bieten nur im Fluorgehalt einen erheblichen Unterschied. Da aber aus der DITTEschen Arbeit nicht zu ersehen ist, ob, bezw. in welcher Weise er die hier nicht ganz leicht ausführbaren Fluorbestimmungen gemacht hat, so ist es nicht unmöglich, dafs auch DITTE die damals noch unbekannten PETERSENschen Salze in Händen gehabt hat. Dieser Verdacht scheint um so gerechtfertigter, als auch PETERSEN, anstatt der von DITTE (auf nassem Wege) angeblich erhaltenen Ammoniumverbindungen, stets nur das Ammoniumvanadindioxyfluorid $2NH_4Fl.VO_2Fl$ erhalten konnte.

Die Reaktion zwischen geschmolzenem Fluorkalium und Vanadinsäure verläuft also nach der Gleichung:

$$6KFl + \overset{\cdot}{V}_2O_5 = 2[2KFl.VO_2Fl] + K_2O.$$

Wenn diese Gleichung richtig ist, so müfste bei Anwendung von weniger als 6 Mol. Fluorkalium auf 1 Mol. Vanadinpentoxyd noch freie Vanadinsäure übrig bleiben, welche sich mit dem entstehenden K_2O zu Vanadat verbindet. Dies ist in der Tat der Fall; auch wurde eine Reihe noch unbekannter saurer Vanadate aufgefunden.

Von einer Reduktion war bei Anwendung von Fluorkalium statt Chlorkalium nichts zu bemerken.

Experimentelles.

A. Schmelze mit Chlorkalium.

Die dunkelbraunrote Schmelze, welche durch etwa viertelstündiges Zusammenschmelzen von 30 g V_2O_5 (ca. 1 Mol.) mit 50 g KCl (ca. 4 Mol.) im offenen Platintiegel entstanden war, wurde so lange mit Wasser stehen gelassen, bis sie mit dem Pistill zu Pulver zerreibbar war, und dieses Pulver einige Stunden lang mit mehreren Litern Wasser unter Einleiten von Dampf ausgekocht. Es hinterblieb ein Rückstand, welcher, in der Flüssigkeit suspendiert, moiréeartigen Glanz zeigte, und getrocknet graubraune Farbe und matten Bronzeglanz besafs. Er löste sich in Wasser nur sehr wenig mit verhältnismäfsig intensiv gelbbrauner Farbe auf und zeigte unter dem Mikroskop kleine gelbe,

durchsichtige, sechsseitige Plättchen, welche von der Seite gesehen als braune Nädelchen erschienen. Der Körper bestand aus dem bisher unbekannten, sehr sauren Vanadat $K_2V_8O_{21} + 1^1/_2 H_2O$, d. h. $K_2O.4V_2O_5 + 1^1/_2 H_2O$; er enthielt noch minimale Mengen einer Permanganat reduzierenden Substanz: etwa 1 g des Körpers reduzierten 4 Tropfen $^1/_{20}\,n$ $KMnO_4$. Diese geringe Verunreinigung ist also für die Aufstellung der Formel ohne Einfluſs.

Bei dieser, wie bei allen folgenden Analysen wurde das Vanadat zunächst zur Bestimmung seines Wassergehaltes geschmolzen, dann in Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, mit schwefliger Säure reduziert und zur Vanadinbestimmung mit einer 1.6213 g $KMnO_4$ im Liter enthaltenden Lösung zurücktitriert.

Angew. Subst.		Gefund. in g	Gef. in %	Ber. in %	Mol.-Verh.	
0.1684 g	V_2O_5	0.1434	85.16	85.77	0.47	4
0.1684 g	H_2O	0.0060	3.56	3.17	0.20	1.5
a. d. Diff.	K_2O		11.28	11.05	0.12	1
0.1668 g	V_2O_5	0.1422	85.25	85.77	0.47	4
0.1668 g	H_2O	0.0054	3.24	3.17	0.18	1.5
a. d. Diff.	K_2O		11.48	11.05	0.12	1

Der wässerige Auszug der Schmelze wurde auf etwa 500 ccm eingeengt und von einer geringen Menge ausgeschiedener amorpher Substanz abfiltriert. Beim Erkalten der dunkelbraunen Flüssigkeit krystallisierten goldglänzende Schuppen aus, welche aus dem bekannten Kaliumbivanadat $K_2O.2V_2O_5 + 4H_2O$ bestanden:

0.2488 g Substanz enthielten 0.1679 g V_2O_5.
0.2312 g Substanz enthielten 0.0313 g H_2O.
0.2519 g Substanz enthielten 0.0339 g H_2O.

$K_2O.2V_2O_5 + 4H_2O$:					
Ber.:	V_2O_5	68.68 %	H_2O	13.59 %	
Gef.:		69.04		13.53	13.72 %

Die völlig erkaltete Mutterlauge wurde abfiltriert, doch setzte sich die Krystallisation noch etwa 24 Stunden fort. Die nunmehr ausfallenden Krystalle ähnelten zwar noch sehr dem Vanadat $K_2O.2V_2O_5 + 4H_2O$, hatten jedoch etwas braunere Farbe, waren trotz des langsameren Auskrystallisierens kleiner und zeigten die schräge Abstumpfung der beiden spitzen Rhomboëderecken aus-

geprägter, als das Salz mit 4 Mol. H_2O. Sie unterschieden sich von ihm durch einen Mehrgehalt von 2 Mol. Wasser.

0.2362 g Substanz gaben 0.0445 g H_2O und enthielten 0.1528 g V_2O_5.

$K_2O.2V_2O_5 + 6H_2O$:	Ber.: V_2O_5	64.69 %	H_2O	19.08 %
	Gef.:	64.36		18.84

Dies neue Hydrat mit 6 Mol. H_2O bildet eine willkommene Ergänzung der bisher bekannten Reihe der Hydrate des Bivanadats mit 3, 4, 8 und 11 Mol. Krystallwasser.

Dampft man jetzt das Filtrat auf dem Wasserbade auf ca. 75 ccm ein, so scheidet sich beim Erkalten Chlorkalium ab. Sodann krystallisiert abermals Bivanadat, nunmehr aber gemischt mit einer kleinen Quantität ziemlich langer, schön rubinroter Nadeln oder Prismen, welche aufser Vanadin und Kalium auch Chlor enthalten. Läfst man dies Krystallgemisch, nachdem man es abfiltriert hat, mit wenig kaltem Wasser stehen, so lösen sich die roten Nädelchen etwas schneller als das Bivanadat auf und krystallisieren beim Verdunsten scheinbar unverändert wieder aus. Nach sechsmaliger Wiederholung dieses Verfahrens sind dieselben so gut wie rein, doch ist der Substanzverlust dabei so beträchtlich, dafs von der ohnehin sehr geringen Menge nur wenige Milligramm des reinen Körpers erhalten wurden, so dafs eine Analyse nicht ausführbar war.

Zuletzt krystallisierte aus der Mutterlauge, neben Chlorkalium, ein graugelbes, krystallinisches, luftbeständiges Salz, welchem den Analysen nach die Formel $11K_2O.12V_2O_5 + 3^1/_2H_2O$ zugewiesen werden mufs.

Angew. Subst.		Gef. in g	Gef. in %	Ber. in %	Gef.-Verh.	
0.1668 g	V_2O_5	0.1132	67.27	66.58	0.368	12
0.1668 g	H_2O	0.0030	1.80	1.97	0.100	3.5
a. d. Diff.	K_2O	—	30.93	31.50	0.329	11
0.2149 g	V_2O_5	0.1432	66.64	66.58	0.365	12
0.2149 g	H_2O	0.0040	1.86	1.92	0.103	3.5
a. d. Diff.	K_2O	—	31.50	31.50	0.335	11

Es liegt zwar die Vermutung nahe, dafs es sich hier nur um das normale Vanadat $K_2O.V_2O_5$ handelt, dem etwas saures Vanadat beigemengt war, doch sprechen dagegen verschiedene Gründe:

1. Das unter dem Mikroskop ausgesuchte Salz sah vollständig einheitlich aus, eine Beimischung von saurem Vanadat, welche einen so erheblichen Analysenunterschied hervorruft (fast 2 %) hätte hierbei kaum übersehen werden können. 2. Das wasserfreie normale Salz pflegt nicht zu krystallisieren, sondern zu einer milchweifsen Masse einzutrocknen (BERZELIUS), welche NORBLAD[7] allerdings durch häufiges Umkrystallisieren in linsenförmigen Krystallen erhalten konnte. Aus wässeriger Lösung krystallisiert das Salz jedoch meist mit mindestens 3 Mol. Wasser in langgestreckten Nadeln oder als asbestartige Masse, während das Salz $11K_2O.12V_2O_5 + 3^1/_2H_2O$ deutlich aus würfelähnlichen harten, kleinen Krystallen bestand.

B. Schmelze mit Fluorkalium.

7 g (2 Mol.) Fluorkalium wurden mit 11 g (1 Mol.) Vanadinpentoxyd im bedeckten Platintiegel 15 Minuten lang auf dem Sechsbrenner geschmolzen. Die bräunlichrote Schmelze, welche mit Wasser sofort eine gelbe Farbe — ähnlich der des Vanadinpentoxyds — annahm, wurde zuerst mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt. Aus der entstehenden orangeroten Lösung setzten sich beim Eindampfen in geringer Menge kleine, aber sehr schön ausgebildete hexagonale Prismen mit Basis ab. Dieselben waren von glänzend dunkelvioletter Farbe und wahrscheinlich identisch mit dem unten beschriebenen neuen sauren Vanadat $2K_2O.9V_2O_5$; sie waren in Wasser fast unlöslich. — Beim Erkalten der Lösung fiel alsdann Kaliumbivanadat in den charakteristischen goldglänzenden Flittern aus.

Die Mutterlauge wurde nun abfiltriert und einige Tage im geschlossenen Gefäfs der Krystallisation überlassen. Sie schied dabei erhebliche Mengen eines prachtvoll krystallisierten, durchsichtigen Salzes von der Farbe des Kaliumbichromats aus. Die Analyse ergab, dafs auch diesem Salze die Formel des gewöhnlichen Kaliumbivanadats zukam:

0.1980 g Substanz enthielten 0.0261 g H_2O u. 0.1361 bezw. 0.1363 g V_2O_5.

$K_2O.2V_2O_5 + 4H_2O$:	Ber.: V_2O_5	68.68 %	H_2O	13.59 %
	Gef.:	68.74 % bezw. 68.84		13.18

Diese kompakten, durchsichtigen Krystalle zeigten dieselben Flächen in prachtvoller Ausbildung, welche bei der von früheren Autoren beschriebenen undurchsichtigen, blattgoldähnlichen Modifi-

[7] Upsala Univers. Årsskr. 1874.

kation des Bivanadats nur angedeutet sind. — Später wurde beobachtet, dafs diese, wie es scheint neue Form bei ruhigem Krystallisieren aus fluorkaliumhaltigen Lösungen fast stets erhalten wird.

Ein Vanadindoppelfluorid findet sich in diesem ersten, kalten Extrakt der Schmelze nicht.

Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde nun mit mehr Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und die wiederum orangerote Lösung eingedampft. Beim Eindampfen fiel statt der DITTEschen Doppelfluoride einzig und allein das PETERSEN-PICCINIsche Salz $3KFl.2VO_2Fl$ in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Krystallen aus, die aus wenig Wasser umkrystallisiert, ausgewaschen und getrocknet wurden.

0.1720 g Substanz enthielten 0.0473 g V.
0.1020 g Substanz enthielten 0.0267 g V.
0.1840 g Substanz gaben 0.1283 g K_2SO_4.
0.1693 g Substanz gaben 0.0873 g $CaFl_2$.

$3KFl.2VO_2Fl$: Ber.:	V = 27.06		K = 30.92	Fl = 25.02
Gef.:	27.50	26.15	31.26	25.10

Bei der Behandlung auf dem Wasserbade hatte die Schmelze noch einen Rückstand gelassen, welcher, mit Wasser gründlich ausgekocht, unter dem Mikroskop deutlich krystallisiert war. Die Kryställchen ähnelten ungeschliffenen Granaten. Da dieselben noch geringe Mengen von Fremdkörpern einschlossen, so wurden sie pulverisiert und nochmals mit Wasser ausgekocht. Das Pulver, welches durch Abschwemmen in verschiedene Fraktionen zerlegt werden konnte, zeigte in allen diesen Fraktionen die gleiche Zusammensetzung; es war violettbraun, in Wasser so gut wie unlöslich und schmolz beim Erhitzen zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit; es besafs die Zusammensetzung des bisher unbekannten Vanadats $K_4V_{18}O_{47} = 2K_2O.9V_2O_5$.

Angew. Subst.		Gef. in g	Gef. in %	Ber. in %	Gef.-Verh.	
0.1314 g	V_2O_5	0.1179	89.73	89.73	0.492	9
a. d. Diff.	K_2O	—	10.27	10.27	0.109	2
0.1314 g	V_2O_5	0.1176	89.50	89.73	0.491	9
a. d. Diff.	K_2O	—	10.50	10.27	0.112	2

Über die Schmelze von Vanadinsäure mit einem Überschufs von Fluorkalium, in welcher fast ausschliefslich das Salz $2KFl.VO_2Fl$ entsteht, ist bereits a. a. O. berichtet worden.[8]

C. Baryumvanadinfluorid.

Giefst man eine Lösung von $2KFl.VO_2Fl$ oder $3KFl.2VO_2Fl$ in überschüssiges Baryumchlorid, so fällt sofort ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der beim Kochen pulverig wird. Derselbe besteht aus einem Baryumvanadinfluorid, dem die Zusammensetzung $BaFl_2.VO_2Fl$ zukommt und welches bisher nicht bekannt war. Zur Analyse mufs dies Salz einige Zeit mit Schwefelsäure gekocht werden, da es sich erst allmählich zersetzt.

I. 0.2004 g Substanz enthielten 0.0374 g V, bezw. 0.0373 g V.
II. 0.2139 g Substanz enthielten 0.0391 g V.

$BaFl_2.VO_2Fl$: Ber.: V = 18.47 %
Gef.: I. 18.66 % bezw. 18.61 % II. 18.28 %.

Die Bestimmung des Fluors neben Vanadin wurde nach einer neuen, bequemen Methode vorgenommen, welche im Gegensatz zu den früher beschriebenen Methoden keinen gröfseren Apparat erfordert.

Das Fluorid wurde in Wasser gelöst und in der Kälte mit einer kalten Lösung von Silberacetat versetzt. Sämtliches Vanadin fällt als Silbervanadat aus und wird abfiltriert. Das überschüssige Silber wird mit Chlorkaliumlösung ausgefällt und nun im Filtrat das Fluor wie üblich als Fluorcalcium bestimmt. Dafs das Vanadin nach dieser Methode wirklich quantitativ entfernbar ist, läfst sich mittels der bekannten Wasserstoffsuperoxydreaktion nachweisen. Zur Sicherheit wurde jedoch noch eine Kontrollanalyse ausgeführt.

Ein Gemisch von 0.1537 g KVO_3 und 0.1300 g KFl ergab 0.0859 g $CaFl_2$, anstatt berechnet: 0.0874 $CaFl_2$.

Die Vanadin- und Alkalibestimmung wurden nach den Angaben PETERSENS[9] ausgeführt.

---

[8] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903).
[9] *Journ. prakt. Chem.* **40**, 46.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1903.

Notiz über die Konstitution der Vanadindoppelfluoride.

Von

Fritz Ephraim.

Melikoff und Kasanezky[1] studierten vor einiger Zeit die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Vanadindoppelfluoride, in der Hoffnung, durch diese Untersuchung die Konstitution dieser Doppelverbindung aufklären zu können. Ihr Gedankengang war folgender: Ein Salz wie z. B.

$$\text{I.}\quad 2KFl.VO_2Fl$$

müsse entweder eine (additionelle) Verbindung von Kaliumfluorid mit Vanadinoxyfluorid, oder es müsse ein Salz einer Fluorvanadinsäure von der Formel

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} KO \\ KO \end{matrix}\!\!>V\!\!\begin{matrix} \diagup Fl \\ -Fl \\ \diagdown Fl \end{matrix}$$

sein, in welchem also Kalium nicht direkt an Fluor gebunden ist. Sei die letztere Formel richtig, so müsse es möglich sein, mittels Wasserstoffsuperoxyd Fluor durch Sauerstoff zu ersetzen, während Kalium noch in der Substanz bleibt, und auf diese Weise einen Körper zu erhalten, in welchem „das Verhältnis von Fluor zu Kalium verändert wird und das letztere das erstere überwiegt.“ Daraus, dafs die Reaktion wirklich in dieser Weise verläuft, glauben die Verfasser mit Sicherheit auf die zweite Formel schliefsen zu dürfen.

Dieser Schlufs ist zweifellos anfechtbar. Denn auch in der additionellen Formel $2KFl.VO_2Fl$ enthält das Salz ein direkt an Vanadin gebundenes Fluoratom, so dafs die Verschiebung des Ver-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 28, 242.

hältnisses K : Fl auch in diesem Falle unbedingt erwartet werden mufs.

Ein Beweis für die Konstitutionsformel (II) könnte höchstens dadurch erbracht werden, dafs es möglich wäre, mittels Wasserstoffsuperoxyd alles Fluor aus der Verbindung herauszunehmen, während das Kalium unversehrt darin enthalten bliebe, denn nach dieser Formel dürfte ja kein Fluor an Kalium gebunden sein. Da aber, wie Melikoff und Kasanezky fanden, bei der Oxydation auch ein grofser Teil des Kaliums austritt, hingegen immer noch ein Teil des Fluors in dem Oxydationsprodukte bleibt, so ist die Formel II von diesen Forschern durchaus nicht bewiesen. Man kann vielmehr mit demselben Recht auf die Richtigkeit der Formel I schliefsen, in welcher also das Kalium auch als Fluorkalium vorhanden ist.

Dafür, dafs der von Melikoff und Kasanezky gezogene Schlufs falsch ist, sprechen auch die von diesen Autoren selbst aufgefundenen Tatsachen. Sie untersuchten nämlich auch das Ammoniumsalz $3NH_4Fl \cdot VO_2Fl$ in gleicher Richtung und fanden, dafs es sich ähnlich verhält, wie das Kaliumsalz $2KFl \cdot VO_2Fl$. Dieses Ammoniumsalz mufs aber unbedingt zum mindesten ein Molekül Ammonium direkt an Fluor gebunden enthalten, was die Verfasser selbst zugeben, indem sie ihm die Formel

$$\begin{matrix} NH_4.O \\ NH_4.O \end{matrix} \!\!> V \!\begin{matrix} \diagup Fl \\ - Fl \\ \diagdown Fl.FlNH_4 \end{matrix}$$

zuerteilen. Verhält es sich also dem Kaliumsalz gleich, so ist nicht einzusehen, weshalb nicht auch in jenem das Kalium ganz oder teilweise an Fluor gebunden sein soll.

Selbstverständlich schliefst diese Überlegung nicht aus, dafs die Annahme, welche Melikoff und Kasanezky für die Konstitution dieser Salze machen, richtig sein kann, bewiesen ist sie aber durch diese Oxydationsversuche nicht.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1903.

Beiträge zur Kenntnis der Silikate I.

Von

EDUARD JORDIS und E. H. KANTER.

Mit 1 Figur im Text.

1. Alkalisilikate.

Die Literatur über die Silikate hat einen ungeheuren Umfang und beschäftigt sich eingehend mit den kompliziertesten und schwierigsten Verbindungen. Es ist daher einigermaſsen erstaunlich, — wenn man auch auf anorganischem Gebiete ähnliche Fälle häufig beobachten kann, — daſs die allereinfachsten Silikate, z. B. die der Alkalien, Erdalkalien und Erdmetalle nur sehr mangelhaft, zum Teil selbst noch gar nicht dargestellt und untersucht worden sind. Über die Alkalisilikate liegen zwar viele Nachrichten vor, dieselben widersprechen sich aber vollkommen und lassen erkennen, daſs hier durch starke Hydrolyse verwickeltere Verhältnisse entstehen. Die Verbindungen krystallisieren nur schwer und sind folglich nicht leicht zu fassen.

Wir haben uns daher vorerst nur kurz mit der Frage befaſst, ob Ammonsilikate bestehen können. Einige Autoren, wie: STRUCKMANN,[1] WITTSTEIN und PRIBRAM,[2] SOUCHAY[3] behaupten dies, da sich Kieselsäure in Ammoniak löse, andere, wie LIEBIG,[4] FLÜCKINGER[5] bestreiten es, weil Ammoniak umgekehrt Kieselsäure aus Wasserglas fälle, und aus der Gallerte, wie LIEBIG betont, völlig ausgewaschen werden könne. Nun ist schon der Umstand der Fällung,

[1] *Jahresbericht* 1855, 363.
[2] *Jahresbericht* 1866, 193.
[3] *Jahresbericht* 1869, 878; 1872, 229.
[4] *Jahresbericht* 1855, 364; *Lieb. Ann.* 94, 374.
[5] *Jahresbericht* 1870, 305.

besonders aber einer ammonhaltigen Fällung, eher ein Beweis für eine Verbindung, die freilich leicht hydrolysiert werden mufs. Indessen konnte ja durch Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen der Vorgang der Bildung verfolgt werden.

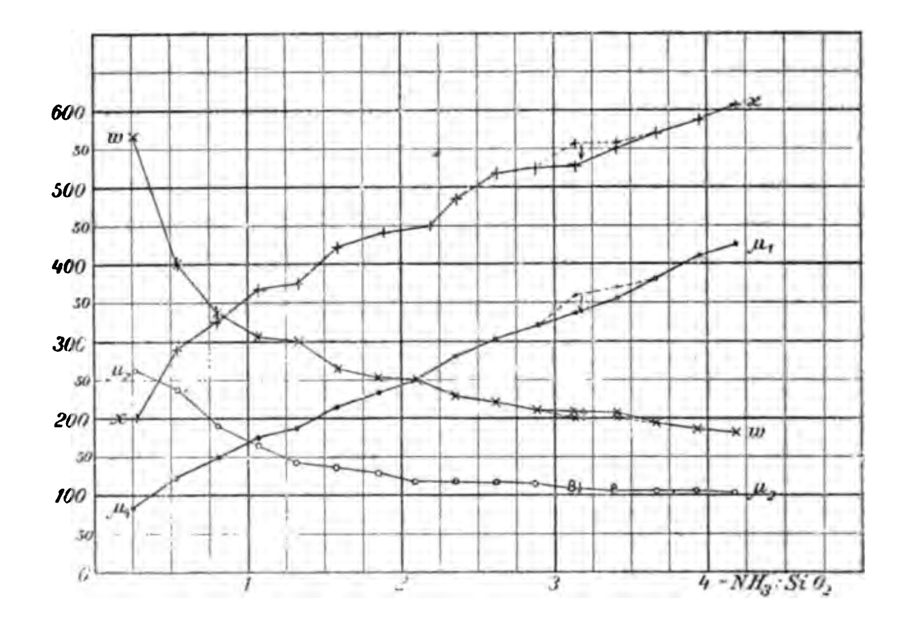
Es wurde daher zu 20 ccm einer reinen dialysierten Kieselsäurelösung mit 0.15 °/$_0$ SiO_2 = 0.5 Millimol kubikzentimeterweise eine Ammoniaklösung gegeben, die 2.233 mg = 0.131 Millimol im Kubikzentimeter enthielt. Jedesmal wurde die elektrische Leitfähigkeit bestimmt, während das ARRHENIUSsche Gefäfs von der Kapazität 0.112 im Thermostaten bei 25° stand. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Tafeln verzeichnet, in denen bedeutet:

w den gefundenen Widerstand in Ohm,
φ_1 die Zahl Kubikzentimeter in der 1 Mol SiO_2 } bei jeder Messung gelöst ist,
φ_2 „ „ „ „ „ 1 „ NH_3 }
μ_1 die auf SiO_2 } berechnete molekulare Leitfähigkeit,
μ_2 „ „ NH_3 }
$\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit.
$NH_3 : SiO_2$ das Molekularverhältnis bei der Messung.

Nr.	$\frac{NH_3}{SiO_2}$	w	$10^4\,\varkappa_{25}$	SiO_2		NH_3	
				$1000\,\varphi_1$	μ_1	$1000\,\varphi_2$	μ_2
1.	—	2500	0.448	40	1.793	—	—
2.	0.262	560	2.000	42	8.399	130.2	26.03
3.	0.525	400	2.880	44	12.32	83.97	23.52
4.	0.787	340	3.294	46	15.16	58.52	19.28
5.	1.05	305	3.672	48	17.62	45.82	16.82
6.	1.31	300	3.734	50	18.66	38.40	14.33
7.	1.57	267	4.195	52	21.81	33.09	13.88
8.	1.83	253	4.427	54	23.91	29.44	13.03
9.	2.10	250	4.480	56	25.09	26.73	11.98
10.	2.36	230	4.843	58	28.24	24.60	11.98
11.	2.62	223	5.117	60	30.14	22.98	11.54
12.	2.88	214	5.234	62	32.45	21.51	11.26
13.	3.15	200—210	{ 5.601 5.333	64	{ 35.84 34.14	20.35	{ 11.40 10.85
14.	3.41	200—207	{ 5.601 5.501	66	{ 36.96 35.71	19.38	{ 10.85 10.48
15.	3.67	196	5.714	68	38.86	18.54	10.58
16.	3.94	190	5.893	70	41.26	17.81	10.50
17.	4.20	186	6.022	72	43.35	17.18	10.35

Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus mindestens 2 Ablesungen bei geänderter Stöpselung des Rheostaten und damit ge-

änderter Brückeneinstellung; die berechneten Widerstände stimmten dabei gut überein. Alle Werte aufser bei 13 und 14, stellten sich schnell ein; letztere wurden erst nach etwa $^1/_4$ Stunde konstant, wobei sie langsam von dem niedereren auf den Endwert anstiegen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel graphisch dargestellt, in der das Verhältnis $NH_3 : SiO_2$ als Abszisse w, x, μ_1 und μ_2 als Ordinaten aufgetragen sind. Man erkennt, dafs bei $NH_3 : SiO_2 = 1$ und 2 ganz



deutlich eine Verzögerung sich geltend macht, die bei 3 noch als Schwankung auftritt. Letztere erklärt sich wohl daher, dafs die Bildung von Orthosilikaten mit nur einer Basis, erfahrungsgemäfs[1] schwierig erfolgt, mit 2 oder mehreren Basen dagegen viel leichter. Daher dauert es hier eine gewisse Zeit, bis die Reaktion abläuft. Bei 4 bemerkt man nichts mehr, doch ist die Kurve nicht weit genug verfolgt worden. Die Kurve μ_2 deutet einen fortgesetzten Verbrauch von NH_3 an, wodurch die Kurve μ_1 ständig ansteigt.

Man darf daraus schliefsen, dafs in der Tat Verbindungen, wie $(NH_4).H.SiO_3$ und $(NH_4)_2.SiO_3$ sicher angenommen werden dürfen; $(NH_4)_3.H.SiO_4$ bleibt ungewifs. Eine eingehendere Diskussion hat erst Zweck, wenn ähnliche Messungen mit den übrigen Alkalien

[1] Fuchs, *Dingl. Pol. Journ.* 49 (1833), 271—296.

abgeschlossen sind. Dabei wird es dann auch möglich sein, die Messungen von F. KOHLRAUSCH,[1] die an Wasserglaslösungen, also einer undefinierten Verbindung angestellt wurden, mit solchen zu vergleichen, die an synthetischen in bestimmtem Verhältnis von Alkali zu Kieselsäure aus reiner Gallerte erzeugten Lösungen erfolgten.

2. Erdalkalisilikate.

a) frühere Arbeiten.

Über kieselsaure Erdalkalien liegen nur sehr spärliche Nachrichten vor. In reiner Form sind dieselben bisher höchstens auf feurigem Wege erhalten worden.[2] Auf nassem Wege aber sicher nicht, da aufser LANDRIN (l. c.) alle Forscher sie durch doppelte Umsetzung zwischen Erdalkalichloriden und Wasserglas zu erhalten suchten. So entstandene Produkte enthalten aber stets Alkali und sind mehr oder weniger weit zersetzte Doppelsilikate, die sich von dem Typus $NaHBaSiO_4$ ableiten lassen.

Ein annähernd reines Baryumsilikat haben PISANI[3] und LE CHATELIER[4] beschrieben; merkwürdigerweise ist der nur 6 Jahre früher in der gleichen Zeitschrift erschienene Aufsatz PISANIS, LE CHATELIER ganz entgangen, da er ihn nicht anführt. Beide Forscher fanden in Barytwasserflaschen Krystalle, die sich in langen klaren Prismen an den Wänden und dem Boden ansetzten, und in jedem Laboratorium zu finden sein dürften, aber meist für Barytkrystalle gehalten werden. Sie stellen krystallisiertes Baryumsilikat vor, von der Formel $BaSiO_3.6H_2O$ oder $BaH_2SiO_4.5H_2O$. Letztere Formel zieht Herr W. WAHL[5] vor, der genaue Analysen dieser Krystalle mitteilt und sie auch synthetisch aus fein zerriebenem Quarz in Barytwasser erhalten haben will „in einigen ein paar Zentimeter grofsen, fächerförmigen Krystallen". Wir haben 8 luftdicht verschlossene Jenenser Kölbchen mit gebeutelter Kieselsäure verschiedener Herkunft in Barytwasser seit 4 Monaten im Keller stehen, ohne

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 773—791.

[2] BOURGEOIS, *Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 445; LANDRIN, *Bull. Soc. Chim.* [2] **42**, 82; **96**, 841; MITSCHERLICH, *Journ. prakt. Chem.* **83**, 485; MOISSAN, *Compt. rend.* **134** (1902), 136; MOISSAN u. DIELTHEY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1106.

[3] *Compt. rend.* **83**, 1056.

[4] *Compt. rend.* **92**, 931.

[5] *Zeitschr. f. Krystallogr.* **36** (1902), 156—160.

bisher Krystalle erhalten zu haben. Man kann vorerst keine der beiden Formeln beweisen. Für die WAHLsche spricht, daſs das letzte Mol Wasser viel schwerer als die anderen, schnell erst beim starken Glühen, entweicht, also als „Konstitutionswasser" angesprochen werden könnte, und die Existenz von Doppelsilikaten, wie $NaHBaSiO_4$ durch deren hydrolytische Spaltung ein H_2BaSiO_4 entstehen würde. Dagegen spricht, daſs schon bei 200° C., wenn man kohlensäurefreie trockene Luft über solche Silikate leitet, eine langsame stetige Wasserabgabe stattfindet, ohne daſs in praktikabler Zeit Gewichtskonstanz erreicht wird; man muſs also abwarten, was Messungen der Dampftension, etwa nach VAN'T HOFF, ergeben werden.

Über planmäſsige Untersuchungen an naſs hergestellten Erdalkalisilikaten berichtet eigentlich nur LEONH. v. AMMON[1] in einer Dissertation aus dem Jahre 1862. Vor ihm hat LEFORT[2] Baryumsilikate hergestellt. Beide benutzten die Methode der doppelten Umsetzung, wobei aber von AMMON krystallisiertes Natriumsilikat $Na_2SiO_3.8H_2O$ statt des Wasserglases anwendet. Beide arbeiten in verdünnten Lösungen, v. AMMON mit einem Überschuſs des Alkalisilikates und erhalten dabei gallertartige Niederschläge, die Alkalien einschlieſsen. Sie waschen dann lange, bis alles Alkali entfernt ist, wobei v. AMMON bemerkt, daſs der erhaltene Körper in heiſsem Wasser nicht ganz unlöslich ist und daſs sich nach Entfernung des Alkalis noch Baryum in den Waschwässern findet.

Merkwürdigerweise betont v. AMMON, das trockene Silikat ziehe begierig Kohlensäure an, und man müsse es daher feucht aufheben. Auch macht er aus dem gleichen Grunde, keine Analysen mit gewogenen Mengen, weil sie beim Trocknen ja Kohlensäure anziehen würden, sondern mit ungewogenen Mengen, indem er aus dem gefundenen Gewicht Kieselsäure und Baryt die angewandte Menge und die Formel der Verbindung zurückberechnet.

In der Tat liegt die Sache gerade umgekehrt, als v. AMMON annimmt. Denn nach unseren Erfahrungen sind die einmal getrockneten Erdalkalisilikate recht beständig gegen Kohlensäure, die feuchten aber werden stark angegriffen.[3]

---

[1] Über einige Silikate der Alkalien und Erden. Inaug.-Diss. Göttingen 1862. Druck von J. S. STEVEN in Köln, Brüderstr. 13.

[2] *Jahresberichte* 1861, 205.

[3] Da v. AMMON sonst ein guter Beobachter ist, habe ich mir diesen Widerspruch lange nicht erklären können, bis ich auf eine Bemerkung von

Aus den Analysen berechnet LEFORT die Formel $BaO.2SiO_3.3HO = 2BaO.3SiO_2.3H_2O$, v. AMMON dagegen $BaOSiO_2$.

b) Darstellung durch doppelte Umsetzung.

Bei der Kontrolle der Versuche wurden je nach der Verdünnung, Temperatur etc. Körper erhalten mit nachfolgender Zusammensetzung, z. B.:

NaO	BaO	SiO_2	Na	Ba	SiO_2
8.1 %	65.4 %	24.8 %	0.487	1.000	1.007
6.2	64.8	28.4	0.376	1.000	1.113
4.2	69.2	26.0	0.238	1.000	0.954

Wusch man bis zum Verschwinden des Natriums aus, so fanden sich:

$$69.4\%\ BaO,\ 30.4\%\ SiO_2 = \frac{0.453\ Ba : 0.503\ SiO_2}{1.000\ Ba : 1.113\ SiO_2}.$$

Diese Versuche, die vorerst noch nicht weiter verfolgt worden sind, zeigen, daſs es sich hier nicht um isomorphen Ersatz des Erdalkalis durch Alkali handelt, denn sonst müſste die Molekularsumme beider kleiner oder gleich der Molekularzahl von SiO_2 sein, sondern um ein Salz, in dem mehr als 2 Äquivalente der Kieselsäure in Reaktion treten, also etwa $NaHBaSiO_4$. Die Zahlen nähern sich dem Ersatz von 3 Valenzen durch Basen; auch bei den vorerwähnten Versuchen mit dem Ammonsalz schienen nur 3 Äquivalente zu reagieren. Gleichzeitig erkennt man, daſs mit der Verdünnung vorwiegend der Alkaligehalt abnimmt.

Die Umsetzungen von Strontiumchlorid und Natriumsilikat ergaben in gleicher Weise:

NaO	SiO	SiO_2	Na	Si	SiO_2
10.4 %	54.2 %	35.8 %	0.5090	1.000	1.133
6.2	58.5	35.3	0.2811	1.000	1.035
5.5	56.7	37.8	0.2573	1.000	1.144
4.6	61.2	36.0	0.1974	1.000	1.009

N. v. FUCHS stieſs (*Dingl. polyt. Journ.* 142 [1856], 372), der in einer Abhandlung über Wasserglas angibt, daſs Säuren, auch CO_2, aus Lösungen desselben gallertige Kieselsäure fällen; „auf festes Wasserglas wirken sie, auch wenn verdünnt, schneller ein und scheiden daraus die Kieselerde in Pulverform ab.“ Hier dürfte wohl der Grund für den Irrtum v. AMMONS zu suchen sein. (J.)

Mit Chlorcalcium erhielt man ganz entsprechende Ergebnisse. Die einschlägigen Reaktionen verlangen ein eingehendes Studium, zu dem bisher die Zeit fehlte.

c) Reine Erdalkalisilikate.

Da auf diesem Wege einfache Resultate nicht zu erlangen waren, wurde reine Kieselsäure direkt mit kalt gesättigtem Baryt-, Strontian- bezw. Kalkwasser zur Reaktion gebracht. Diese erfolgt in der Kälte träge, und man kann die Beendigung zum Teil nicht scharf erkennen. Anders in der Siedehitze! Trägt man z. B. in Barytlauge eine fein zerriebene Gallerte oder gebeutelte feste Kieselsäure ein, so ist die Flüssigkeit zuerst trübe, setzt aber nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ stündigem Sieden einen schweren Körper ab, der in charakteristischer Weise an der unteren Wölbung der Kolben herabschneit. Dies ist das gewünschte bei nicht zu grofser Verdünnung krystallinische Silikat. Da dasselbe im feuchten Zustande ebenso wie die Mutterlaugen leicht von Kohlensäure angegriffen wird, so wurden die Kolben vor der Darstellung mit kohlensäurefreier Luft gefüllt und dann die Reagentien eingesaugt; nach beendeter Reaktion wurde der Bodenkörper mit der Mutterlauge durch ein weites zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr auf eine Nutsche hinübergesaugt, der Kolben mit verdünntem Alkohol (1 : 2 H_2O) beschickt und mit diesem der Rest des Bodenkörpers auf die Nutsche geführt, so dafs alle Operationen bis hierher unter Kohlensäureabschlufs erfolgten. Nun wurde die Nutsche geöffnet, das Silikat darin schnell mit absolutem Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen und auf Tontellern im Vakuum-Exsikkator vom Äther befreit.

Man darf die Krystalle nicht mit Wasser nachwaschen, weil sie dabei, wie später beschrieben, zersetzt werden; auch nicht sogleich mit absolutem Alkohol, weil dann aus der noch anhaftenden Mutterlauge unter Umständen Körper anderer Zusammensetzung gefällt werden können.

Die trockenen Krystalle sind gegen die Kohlensäure der Luft nicht sehr empfindlich, wurden aber in Flaschen mit paraffinierten Stopfen aufbewahrt.

Die nachstehend beschriebenen Körper sind also alle mit gesättigten Laugen und in Siedehitze dargestellt, weil hier vorerst die einfachsten Verhältnisse vorlagen. Die Einhaltung wohldefinierter Versuchsbedingungen ist aber bei Arbeiten

über Silikate eine der Hauptsachen. Die Reaktionen in kalten Lösungen müssen später besonders studiert werden.

Man erhält bei der Darstellung dieser Silikate verschiedene Resultate, je nach dem Zustand der angewandten Kieselsäure. Bisher wurde sie als Lösung, Gallerte und mehr oder weniger entwässertes Pulver benutzt.

Dabei sind die Körper, die mit der Lösung, mit der Gallerte und mit der bis zu ca. 23 % Wassergehalt getrockneten Säure erhalten wurden, chemisch identisch. Nimmt man aber Säuren, die weniger als 23 % Wasser enthalten, oder verdünnte Erdalkalilaugen, dann bilden sich ganz andere Verbindungen; man kann sie von Pyrosäuren ableiten und als chemische Individuen ansprechen, da sie deutlich krystallinisch sind.

Hier soll von der ersteren Klasse berichtet werden. Trägt man Kieselsäurelösung, -Gallerte- oder Pulver mit über 23 % Wassergehalt in überschüssige Erdalkalilaugen ein, so entsteht, mag auch die fünffache molekulare Menge Erdalkali da sein, immer ein Metasilikat der Type $BaSiO_3H_2O$. Man könnte es auch als saures Orthosilikat, H_2BaSiO_4, auffassen; ein zwingender Beweis läfst sich aber noch nicht erbringen, so dafs vorerst die Analogie mit der Kohlensäure angenommen werden mag.

Wendet man einen Überschufs von Kieselsäure an, so entstehen undefinierte Niederschläge, die noch nicht näher untersucht wurden.

Je konzentrierter die Lösungen sind, um so besser bilden sich die Krystalle aus, die aber immer noch mikroskopisch klein bleiben. Sie wurden alle mit dem Polarisationsmikroskop geprüft.

In den sehr verdünnten Lösungen, wie sie durch das Kalkwasser bei Darstellung der Kalksilikate vorliegen, entstehen so kleine und schlecht entwickelte Krystalle, dafs sie nur mit dem Polarisator als solche erkannt werden können. Manchmal ist man aber auch da ungewifs, ob nicht doch amorphe Körper vorliegen. In solchen Fällen ist der Körper nicht als krystallinisch bezeichnet worden. Wahrscheinlich besteht ein stetiger Übergang in das amorphe Gebiet hinein.

Die Darstellung und Analyse ergab nun folgende Zahlen:

1. Kieselsäurelösung mit 1.8 % SiO_2.

a) mit kalt gesättigter Barytlauge; gibt ein kryptokrystallines sehr feines Pulver:

$BaO:SiO_2$	H_2O %	BaO %	SiO_2 %
1 : 1	9.8	71.1	28.9
1 : 1	9.8	71.2	28.9
1 : 1	9.6	71.5	28.9
1 : 1	10.0	71.8	28.1
2 : 1	9.6	71.7	28.3
3 : 1	9.5	71.9	28.0
4 : 1	9.3	72.1	28.0
5 : 1	[12.2]	71.8	[29.2]
Mittel:	9.6 %	71.7 %	28.3 %
Berechnet $BaSiO_3H_2O$:	9.0 %	71.8 %	28.2 %

b) mit kalt gesättigter Strontianlauge erhält man ein schlecht ausgebildetes kryptokrystallines Pulver der Form:

$SrSiO_3.H_2O$ mit 63.1 SrO, 36.8 SiO_2, 14.2 H_2O
berechnet: 63.4 SrO, 36.6 SiO_2, 13.3 H_2O,

c) mit Kalkwasser ist die Verdünnung zu grofs; die erhaltenen Körper nähern sich der Formel $CaSiO_3H_2O$, können aber nicht mit Sicherheit als krystallinisch bezeichnet werden.

2. Kieselsäure-Gallerte.

a) mit Barytlauge entstehen „faserige, skelettartige Krystalle in deutlicher Aggregatpolarisation, mit einem Brechungsindex etwas kleiner als 1.65, deren Krystallsystem sich aber wegen der Kleinheit der einzelnen Kryställchen nicht recht erkennen liefs.“ (Dr. Kaul.)

Die Analysen ergaben:

	$BaO:SiO_2$	H_2O %	BaO %	SiO_2
a)	1 : 1	10.2	72	27.7
b)	1 : 1	9.8	71.8	28.0
c)	1 : 1	9.7	71.6	28.1
d)	1 : 1	10.3	71.7	28.4
e)	2 : 1	—	71.9	28.0
f)	4 : 1	—	71.9	28.2
g)	6 : 1	—	71.8	—
	Mittel:	10 %	71.8 %	28.1 %
	Berechnet $BaO.SiO_2.H_2O$:	9 %	71.8 %	28.2 %

b) mit Strontianlauge entsteht ein kryptokrystalliner Körper:

$SrO:SiO_2$	H_2O %	SrO %	SiO_2 %
1 : 1	16.2	63.0	36.8
1 : 1	14.2	63.1	36.8
2 : 1	13.0	63.4	36.4
3 : 1	13.6	63.3	36.6
4 : 1	14.2	63.2	36.6
Mittel:	14.2 %	63.2 %	36.6 %
Berechnet $SrOSiO_2H_2O$:	13.3 %	63.4 %	36.6 %

c) mit Kalkwasser entseht derselbe Körper, als wenn Kalkmilch und kolloidale Kieselsäurelösung genommen wird, während Kalkmilch mit Gallerte sich nicht vollständig umsetzt, sondern stets unveränderter Ätzkalk in der Masse bemerkbar ist. Die Körper sind vielleicht kryptokrystallinisch:

$CaO : SiO_2$	H_2O %	CaO %	SiO_2 %
1 : 1	16.0	48.4	51.5
1 : 1	17.4	48.6	52.6
1 : 1	17.5	48.4	51.5
2 : 1	16.6	48.1	51.8
3 : 1	16.3	47.1	52.7
4 : 1	17.4	48.2	51.7
5 : 1	16.6	48.1	52.0
Mittel:	16.8 %	48.2 %	51.7 %
Berechnet $CaOSiO_2H_2O$:	16.1 %	48.2 %	51.8 %

3. Feste Kieselsäure, fein zerrieben und gebeutelt, reagiert je nach dem Wassergehalt verschieden, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden wird.

Da somit in Lösung auch bei einem Überschufs an Erdalkali nur das Metasilikat entsteht, kann auch niemals in Berührung mit Wasser oder wässerigen Lösungen ein Silikat bestehen, das mehr als 1 Mol Erdalkali auf 1 Mol Kieselsäure enthält. Aus einem solchen, wie es z. B. auf feurigem Wege erhalten werden kann, mufs vielmehr alles über dies Verhältnis vorhandene Erdalkali abgespalten werden. Versuche haben dies auch bestätigt.

A. 2 Mol im Rohr geglühtes $Ba(OH)_2$ wurden mit 1 Mol reiner amorpher SiO_2 in einem Fletcher Ofen erhitzt, nochmals fein gepulvert, wieder erhitzt und dies 3—4mal wiederholt, worauf ein gesintertes Produkt entstanden war, von sehr viel kleinerem Volumen, als die Ausgangsmaterialien eingenommen hatten. Hiervon wurden 12.2421 g in einem Soxhlet-Apparat mit Wasser behandelt und die wässerigen Auszüge untersucht, dieselben enthielten:

1. 3.0551 g mit 97.6 % BaO und 2.4 % SiO_2
2. 0.8290 g mit 77.3 % BaO und 22.7 % SiO_2,
3. ging verloren,
4. 0.3320 g mit 87.5 % BaO und 12.5 % SiO_2.

B. Ein ebenso aus 2 Mol $Sr(OH)_2$ und 1 Mol SiO_2 erhaltenes Produkt im Gewicht von 18.5277 g ergab:

1. 5.6077 g mit 98.6 % SrO und 1.4 % SiO_2,
2. 2.0587 g mit 75.1 % SrO und 24.9 % SiO_2,
3. ging verloren,
4. 1.6200 g mit 79.8 % SrO und 20.2 % SiO_2.

C. Das analog erzeugte Calciumsilikat $2CaO:SiO_2$ zerrieselte beim Erkalten. Es wurden 13.2652 g der Schwerlöslichkeit des Ätzkalkes wegen in einem grofsen Kolben mit je 2.5 l Wasser gekocht und der Abdampfungsrückstand untersucht:

1. 2.1275 g mit 98.3 % CaO und 1.7 % SiO_2,
2. 0.9950 g mit 65.8 % CaO und 44.2 % SiO_2,
3. 1.4775 g mit 83.4 % CaO und 16.3 % SiO_2.

Man sieht in allen 3 Fällen deutlich, dafs in die ersten Laugen vorwiegend das abgespaltene Erdalkali eingegangen ist. Es mag aber betont werden, dafs vorerst kein Beweis dafür bekannt ist, ob derartig zusammengesinterte Körper als chemische Verbindungen angesehen werden dürfen. Es ist das ja sehr wahrscheinlich, sogar „selbstverständlich", und mikroskopische Untersuchungen von Törnebohm[1] an Dünnschliffen ergaben keinen Anhalt für ein Gemisch, in dem ja die Ätzalkalien neben einem Silikat erkennbar sein müfsten. Trotzdem mufs aber auch diese Möglichkeit einer Erklärung für oben erwähnte Funde ins Auge gefafst werden.

Die letzten Laugen zeigen ein starkes Abfallen des Kieselsäuregehaltes gegenüber den vorhergehenden. Dasselbe ist ganz gesetzmäfsig, wie aus eingehenden Versuchen hervorgeht, über die demnächst Mitteilung erfolgt.

[1] Bericht des Kongresses des Internationalen Verbandes für Materialprüfungen der Technik. Stockholm 1897.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1903.

Über die
Einwirkung von Calcium auf alkoholisches Ammoniak.

Von

G. Doby.

Unter den Untersuchungen, welche mit metallischem Calcium neuestens angestellt wurden, zeichneten sich besonders diejenigen aus, mit Hilfe deren Lengyel das Hydrid und Nitrid,[1] Moissan aber das Amid[2] darstellte. Diese drei Verbindungen sollen hauptsächlich erwähnt sein, denn ihre chemische Untersuchung, welche bisher zwar noch kaum in Angriff genommen wurde, kann viel zur Kenntnis des chemischen Charakters des Ca beitragen.

Letzterer Umstand, sowie die Experimente Köhlers,[3] mit welchen er das Entstehen geringer Mengen von Äthylamin beim Durchleiten von Ammoniak durch entstehendes Na-Äthylat nachwies, bewogen Herrn Prof. Lengyel, mir vorzuschlagen, daſs ich mich mit der Reaktion befasse, welche beim Durchleiten von Ammoniak über in absolutem Alkohol befindliches Calcium entsteht.

Das metallische Calcium, dessen ich mich bei meinen Experimenten bediente, stellte ich nach der Methode von Lengyel dar.[4]

Leitet man nun einen Strom von trockenem Ammoniakgas über metallisches Calcium, welches sich in absolutem Alkohol befindet, so beginnt nach einiger Zeit sich langsam ein Gas zu entwickeln, die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und wird immer mehr grau, bis sie in beiläufig 2 Tagen einen lichtgrauen Brei bildet.

---

[1] *Magy. chem. folyóirat* (Ung. chem. Zeitschrift) 4, 99 und *Chem. Centrbl.* 1898 II, 262.

[2] *Compt. rend.* 127, 4. 685.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 2093.

[4] Wie Nr. 1.

Die Reaktion, welche hierbei erfolgte, könnte ihren Verlauf, den theoretischen Erwägungen gemäfs, auf zweierlei Arten nehmen:

1. entweder bildete sich Äthylamin neben Calciumoxyd nach folgender Gleichung:

$$Ca + H_3N + (C_2H_5)OH = CaO + C_2H_5.H_2N + H_2;$$

2. oder Ammoniak wirkt direkt auf Calcium ein, mit dem es das von MOISSAN dargestellte Calciumammonium oder Calciumamid bildete, auf welches dann Alkohol allenfalls unter Bildung eines Alkoholats einwirkte.

Nachdem KÖHLER bei der Einwirkung von Ammoniak auf entstehendes Natriumäthylat Äthylamin nachwies, war erstere Annahme möglich und mufste mein Trachten dahin gerichtet sein, das sich entwickelnde Äthylamin jedenfalls zu sammeln. Dabei bemühte ich mich aber auch einesteils, den Verlauf der Reaktion durch erhöhte oder herabgesetzte Temperatur zu beschleunigen, andernteils das sich bei der Reaktion entwickelnde Gas zu bestimmen.

Nach einigen Versuchen, welche ich der zum Experiment geeignetsten Temperatur wegen anstellte, zeigte es sich, dafs die Reaktion am schnellsten verläuft, wenn die die Reaktionsmasse enthaltende geräumige Eprouvette unter 0° gehalten wird.

Um das Äthylamin zu sammeln, wurde die Eprouvette (in der die Reaktion verlief und die fortan kurzweg Reaktionsgefäfs genannt werden soll) mit einer Kapillare verbunden, die in einem langen, am unteren Ende zugeschmolzenen Glasrohre endete; letzteres wurde mit einem Gemenge von Salz und Eis auf beiläufig —20° gekühlt. Nach Verlauf der Reaktion wurde die Masse auf dem Wasserbade auf 30—35° erwärmt, um das sich darin befindende Äthylamin (Siedep. 18.7°) in die Vorlage zu jagen. In dieser zeigten sich in kurzer Zeit einige ccm einer Flüssigkeit, die natürlich auch mit Ammoniak gesättigten Äthylalkohol enthielt. Sie wurde mit Schwefelsäure genau gesättigt, mit Alkohol ausgezogen, um das schwefelsaure Äthylamin in Lösung zu bringen. Diese alkoholische Lösung wurde dann im Vakuum verdampft, es blieb aber ein kaum bemerkbarer Rückstand, welcher mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform zwar auf primäre Amine reagierte, aber in so geringer Menge vorhanden war, dafs sich eine nähere Untersuchung als unmöglich erwies.

Bei diesem Verfahren war es aber doch möglich, dafs sich Äthylamin mit dem fortwährenden Ammoniakstrom verflüchtigte.

Um dem vorzubeugen und zugleich das sich bei der Reaktion entwickelnde Gas zu bestimmen, fügte ich an Stelle der Kapillare mit dem als Vorlage dienenden Rohr eine Absorptionsschlange mit verdünnter Schwefelsäure, damit sich das etwa verflüchtigende Äthylamin mit der Säure sofort verbinde; dabei konnte das sich entwickelnde Gas von Ammoniakgas befreit aufgefangen werden. Die Bildung von Äthylalkohol konnte ich aber auch auf diese Weise nicht nachweisen, wonach mit Bestimmtheit anzunehmen war, dafs sich Äthylamin bei der Reaktion höchstens in Spuren entwickelt und dafs die Reaktion dennoch nicht nach der ersten Annahme verläuft.

Das Gas, welches aus der Absorptionsschlange austrat, war den qualitativen Reaktionen zufolge reiner Wasserstoff.

Nach den bisherigen Experimenten hatte es den Anschein, dafs das eigentliche Produkt der Reaktion im Reaktionsgefäfs zurückblieb. Die qualitative Analyse bewies diese Annahme; der Rückstand enthielt nämlich Calcium, Kohlenstoff, Wasserstoff und allenfalls Stickstoff, somit eine oder mehrere organische Verbindungen.

Eine Reihe von Versuchen, welche ich auf verschiedene Arten anstellte, um aus der Masse eine einheitliche Verbindung darzustellen, waren vergebens und scheiterten an der aufserordentlichen Zersetzlichkeit der Substanz. Als schon alle Versuche zur Isolierung des Reaktionsproduktes mifslangen, versuchte ich zuletzt, die reine Flüssigkeit der bei der Reaktion entstehenden Masse durch die Centrifuge von dem kompakten Teil zu trennen, was auch gelang. Die Flüssigkeit wurde, da sie sich schon durch die geringste Berührung mit der Luft trübte und bräunte, in kleinen, mit eingeschliffenen Glaspfropfen verschlossenen Zylindern aufbewahrt, wo sich (bei einem Verhältnis von 1 Gewichtsteil zu 20 Volumina Alkohol) schon nach einem Tage in grofser Menge farblose Nadeln ausschieden, welche sich strahlenförmig nebeneinander lagerten (Produkt *a*).

Aufserdem schieden sich besonders bei Experimenten mit mehr Alkohol — meistens auf der Oberfläche der Flüssigkeit — sechseckige Krystalle oder Säulen aus (Produkt *b*).

Beide Substanzen wurden isoliert, bei gewöhnlicher Temperatur in sorgfältig (hauptsächlich von Sauerstoff) gereinigtem und getrocknetem Stickstoffstrome[1] getrocknet und in kleinen, mit Kautschukpfropfen verschlossenen Röhren aufbewahrt.

---

[1] Der Stickstoff wurde zu diesem Zweck aus $KNO_2 + H_4NCl$ dargestellt und mittels Passieren von KOH, Natronkalk, $CaCl_2$, P_2O_5 und rotglühendem Kupfer gereinigt, bezw. getrocknet.

Die Bestimmung des Stickstoffs.

Die qualitative Analyse der beiden Substanzen ergab, dafs dieselben Calcium, Kohlenstoff, Wasserstoff und allenfalls Stickstoff enthalten. Letzterer konnte nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden; es war aber anzunehmen, dafs, nachdem an der Reaktion Ammoniak beteiligt ist, die Produkte Stickstoff enthalten dürften; aufserdem erhielt ich (mittels Zusammenschmelzen der Substanz mit Kalium) zwar eine sehr schwache, aber doch wahrnehmbare Berlinerblaureaktion. Es war demnach unumgänglich nötig, mich zu überzeugen, ob Stickstoff quantitativ nachweisbar sei.

Ich schlug den gewöhnlichen Weg ein, indem ich mich der Simpson-v. Meyerschen Stickstoffbestimmungsmethode bediente, mufste aber bald einsehen, mit derselben kein Resultat erreichen zu können. Die Kohlensäure nämlich, deren man sich zum Verjagen der Luft aus dem Apparat zu bedienen pflegt, griff beide Produkte unter starkem Erwärmen schon bei gewöhnlicher Temperatur an und da war es nicht unmöglich, dafs sich bei der Wirkung der Kohlensäure ein stickstoffhaltiges Gas entwickle. Um jedoch dasselbe ohne Verlust sammeln und seinen Gehalt an Stickstoff genau bestimmen zu können, mufste ich mich eines eigenen Apparates bedienen, welcher zwischen dem Kohlensäure-Entwickelungsapparat und dem zur Simpson-v. Meyerschen Stickstoffbestimmung nötigen Verbrennungsrohre eingeschaltet wurde.

Dieser Apparat bestand aus einem Eudiometer, welches am oberen Ende mit einem rechtwinkelig durchbohrten Hahn versehen war (*A*). Das Eudiometer korrespondierte an beiden Enden mittels des Doppelhahnes *B* mit dem Kohlensäureapparat, während das Ableitungsrohr des Hahnes *A* mit dem Verbrennungsrohr verbunden war. Auf diese Weise konnte der ganze Apparat und die Verbrennungsröhre so durch *A* wie durch *C* mit trockener Kohlensäure gefüllt werden.

Um nun das zu analysierende Produkt der Wirkung der Kohlensäure auszusetzen, wurde das Eudiometer bei geschlossenem Hahn (*A*) mit Quecksilber gefüllt, die abgewogene Substanz in ein kleines, mit eingeriebenem Pfropfen versehenes Wägeröhrchen hineingelassen und das normale Volum der mit dem Wägeröhrchen hineingebrachten Luft bezw. der darin enthaltene Stickstoff bestimmt; dann wurde das Eudiometer bei *C* mit so viel trockener Kohlensäure gefüllt, dafs der innere Druck um ein Weniges kleiner war, als der äufsere.

So stand der Apparat 12 Stunden hindurch, wonach durch geeignete Stellung des Hahnes *B* und *A* ein langsamer Kohlensäurestrom bei *C* durch den Eudiometer und die Verbrennungsröhre geleitet wurde, wodurch die in dem Eudiometer enthaltene Luft, sowie das sich allenfalls entwickelnde stickstoffhaltige Gas das Verbrennungsrohr passieren mufste und der reine Stickstoff in dem nachgeschalteten Azometer aufgefangen werden konnte.

Die auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen ergaben, dafs keine der beiden Substanzen mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur einen Stickstoffverlust erlitt. Die gewöhnliche Stickstoffbestimmung nach Simpson-v. Meyer, welche ich darnach mit beiden der Wirkung der Kohlensäure schon ausgesetzten Substanzen ausführte, bewiesen dann, dafs beide Substanzen überhaupt keinen Stickstoff enthielten.

Die Analyse der Substanz *a*.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mittels Verbrennung im Sauerstoffstrome, das Calcium als Calciumoxyd durch Wägen des bei Rotglut erhaltenen Rückstandes bestimmt; der Rest der prozentuellen Werte ergab den Gehalt an Sauerstoff.

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
Ca	—	—	18.23	18.24	18.23
C	43.71	42.65	—	—	43.18
H	10.49	10.56	—	—	10.52
O	—	—	—	—	28.07

Diese Werte ergaben die Formel $CaC_8H_{28}O_4$. Nach der am Anfang meiner Abhandlung geäufserten zweiten Annahme war es leicht möglich, dafs sich ein Äthylat des Calciums bildete; diese Vermutung wurde durch die mit den Äthylaten der Alkalimetalle analoge Krystallform und das Bräunen der Lösung der Substanz *a* nur noch bestätigt. Vergleicht man jetzt die Formel des Calciumäthylats, welches 2 Mol. Krystallalkohol enthält, mit jener der Substanz *a*, so ist der Unterschied nur der eines Wasserstoffatoms:

$$(C_2H_5O)_2Ca.2C_2H_6O = CaC_8H_{22}O_4.$$

Dafs die Substanz *a* einem Calciumäthylat dieser Konstitution entspricht, wird noch wahrscheinlicher, wenn man die gefundenen Werte mit denen der Formel $(C_2H_5O)_2Ca.2C_2H_6O$ vergleicht:

Gefunden wurde:	
Ca	18.23
C	43.18
H	10.52
O	28.07

Nach $(C_2H_5O)_2Ca.2\,C_2H_6O$ berechnet:

		Differenz:
Ca	18.01	+0.12
C	43.24	−0.06
H	9.9	+0.60
O	28.82	−0.75

Die geringe Differenz der gefundenen und berechneten Werte wird leicht verständlich, wenn man die aufserordentliche Zersetzlichkeit in Betracht zieht, der die Substanz durch die geringste Berührung mit der Luft ausgesetzt ist.

Um mich jedoch zu überzeugen, ob die Substanz *a* tatsächlich das obengenannte Calciumäthylat sei, führte ich zwei Experimente aus. Mit dem ersten versuchte ich einesteils den Krystallalkohol zu verjagen und denselben zu identifizieren, anderenteils das Gewicht und die Bestandteile des Rückstandes zu bestimmen; der Zweck des zweiten Experimentes aber bestand darin, diesen alkoholfreien Rückstand mit Wasser zu behandeln; resultierte bei letzterem Äthylalkohol, so war das Vorhandensein des Äthylats unzweifelhaft.

Das Verhalten beim Erwärmen: Wäre die Formel der Substanz $(C_2H_5O)_2Ca.2\,C_2H_6O$, so müfste der Verlust an Krystallalkohol 41.44 % betragen.

Es wurde die abgewogene Substanz in einem Wägerohr im trockenen Stickstoffstrom mittels eines Luftbades erwärmt und der Gewichtsverlust von Zeit zu Zeit kontroliert. Um den verjagten Alkohol zu sammeln, wurde das Ableitungsrohr des Wägeröhrchens mit einer Kapillare verbunden, welche in einem als Vorlage dienenden Rohr endigte; letzteres hielt man unter 0°.

Das Erwärmen wurde zuerst bei 100°, dann bei 78° vorgenommen; nachdem aber in beiden Fällen ein gröfserer Gewichtsverlust als 41.4 % entstand, versuchte ich eine Temperatur von 50 % zu benützen. Als Verlust an Gewicht zeigten sich 41.47 %, was mit dem theoretischen übereinstimmt.

Die Flüssigkeit, welche sich in dem Vorlagerohr sammelte, hatte einen Siedepunkt von 78° und zeigte dabei alle qualitativen Reaktionen des Äthylalkohols, war also tatsächlich Äthylalkokol.

Der Rückstand endlich, welcher im Wägerohr als weifse poröse Masse blieb, wurde analysiert:

Calcium	33.2 %
Kohlenstoff	34.2 %
Wasserstoff	7.4 %
Sauerstoff	25.2 %.

Diese Werte ergaben die Formel $CaC_4H_9O_2$; dieselbe stimmt mit der des alkoholfreien Calciumäthylats: $(C_2H_5O)_2Ca = CaC_4H_{10}O_2$, abgesehen von der Differenz eines Wasserstoffatoms, ganz gut überein.

Dieses Experiment zeigte aber zugleich, wie sehr zersetzlich das reine Calciumäthylat sei, denn schon durch anhaltendes Erwärmen auf 50 % zersetzte es sich. Es lag jedoch der Beweis vor, dafs sich aus der Substanz durch Erwärmen die den 2 Mol. Äthylalkohol entsprechenden 41.4 % Äthylalkohol verflüchtigten und reines Calciumäthylat zurückblieb. Es mufste jetzt nunmehr letzteres experimentell nachgewiesen werden, was durch die Wirkung des Wassers auf die Substanz geschah.

Zu diesem Zweck wurde die alkoholfreie Substanz in einem kleinen Fraktionierkölbchen mit Wasser übergossen, wobei sie sich stark erwärmte. Das Kölbchen wurde am Wasserbade erhitzt und die Dämpfe in eine unter 0° gekühlte Vorlage geleitet. Nachdem beiläufig die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war, wurde die Flüssigkeit, die sich in der Vorlage ansammelte, durch den Siedepunkt (78°) und durch qualitative Reaktionen als Äthylalkohol identifiziert, während die im Kölbchen gebliebene Flüssigkeit, in welcher sich ein starker weifser Niederschlag befand, ihren qualitativen Reaktionen gemäfs Calciumhydroxyd sein mufste.

Die Produkte der Reaktion mit Wasser waren also tatsächlich Äthylalkohol und Calciumhydroxyd, was nunmehr den Beweis lieferte, dafs die Substanz *a* Calciumäthylat sei mit 2 Mol. Krystallalkohol.

Bisher waren die Äthylate der Erdalkalimetalle noch unbekannt. Berthelot[1] befafste sich mit ihnen zuerst eingehender; er stellte das Baryumäthylat dar, indem er Baryumoxyd mit absolutem Alkohol kochte und den so entstandenen weifsen Niederschlag im Wasserstoffstrome trocknete. Auf dieselbe Art stellte Destrem[2]

[1] *Bull. Soc. Chim.*, Serie 2, 8 (1867), 389.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [5] 27, 8.

das Calcium- und Baryumäthylat dar, fand aber schon, daſs sein Produkt kein reines Äthylat sei, sondern ein Gemenge von Äthylat und Hydroxyd in molekularen Verhältnissen, also $(C_2H_5O)_2Ca.Ca(OH)_2$ bezw. $(C_2H_5O)_2Ba.Ba(OH)_2$.

FORCRANDS thermochemische Untersuchungen, in denen er sich auch mit den Äthylaten der Erdalkalimetalle befaſst, warfen neues Licht auf diese Verbindungen. Er gelangte zu dem Schluſs,[1] daſs die so dargestellten Verbindungen gar nicht Äthylate seien, indem er sagt: „BERTHELOT stellte nur das Baryumäthylat her, mit welchem auch ich thermochemische Untersuchungen anstellte; meine neueren Versuche zeigten aber, daſs die Konstitution dieser Körper derjenigen eines Äthylats nicht entspricht."

FORCRAND versuchte übrigens, das Calciumäthylat auf andere Art darzustellen; er erhitzte Calciumcarbid mit überschüssigem Äthylalkohol in zugeschmolzenen Röhren bei 180°, erlangte aber kein Calciumäthylat, sondern ein Additionsprodukt nach der Formel $3CaO.4C_2H_6O$, welches sich nach längerem Stehen in die Substanz $CaO.C_2H_6O$ verwandelte.

Nach den Angaben der verschiedenen Forscher und nach meinen Erfahrungen gelangte ich zu der Überzeugung, daſs das Calciumäthylat nur durch Wechselwirkung des Äthylalkohols auf eine sehr reaktionsfähige Calciumverbindung bei nicht zu hoher Temperatur entstehe und daſs diese reaktionsfähige Calciumverbindung in meinem Fall das Calciumamid sei. Um mich hiervon zu überzeugen, versuchte ich, das Calciumamid bei der Darstellung des Äthylats aus der Masse zu isolieren, indem ich sie trocknete, bevor die Reaktion beendigt war.

Diese Art führte aber zu keinem Resultat; es scheint, daſs die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Calciumamid in statu nascendi des letzteren vor sich gehe. Ich muſste also einen anderen Weg einschlagen, indem ich das Calciumamid darstellte und den Äthylalkohol nachträglich darauf einwirken lieſs.

Wirkung des Äthylalkohols auf Calciumamid.

Das Calcium wurde nach der Methode MOISSANS[2] bei —10—20° in einem Strom von trockenem Ammoniakgas in das bronzefarbene Calciumammonium $(Ca(H_3N)_4)$ übergeführt, welches sich bei gewöhn-

---

[1] *Compt. rend.* [4] 119, 1266.

[2] *Compt. rend.* [4] 127, 685.

licher Temperatur, auch in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, in das weifse, blätterartig auseinanderwachsende Calciumamid, Ammoniakgas und Wasserstoff zersetzte. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde das Ammoniakgas durch trockenen Stickstoff aus dem Gefäfs verdrängt und auf das Amid tropfenweise Äthylalkohol gelassen. Unter starkem Erwärmen und heftigem Aufbrausen entwickelte sich Ammoniakgas und es entstand der charakteristische, weifsgraue Brei. Die Reaktion war so heftig, dafs das Reaktionsgefäfs mit einem Gemenge von Eis und Salz fortwährend gekühlt werden mufste. Das weitere Verfahren war dasselbe wie bei der gewöhnlichen Darstellung, indem die Masse nach Erwärmung auf 30—35° zentrifugiert und die reine Flüssigkeit krystallisiert wurde. Schon das Bräunen der Lösung verriet die Gegenwart des Äthylats, was der Calciumgehalt (18.4°/₀) der im Stickstoffstrom getrockneten Krystalle bestätigte.

Die Darstellung dieser Art bot aber eine viel geringere Ausbeute, indem der gröfste Teil des Äthylats amorph und ungelöst auf dem Grund des Centrifugenröhrchens zurückblieb. Dagegen bestätigte das Experiment die Annahme, dafs das Calciumäthylat auf Wirkung des Ammoniakgases, Äthylalkohols und Calciums nach folgenden Gleichungen entstehe:

1. $Ca + 2H_3N = Ca(H_2N)_2 + H_2$
2. $Ca(H_2N)_2 + 4C_2H_6O = Ca(C_2H_5O)_2.2C_2H_6O + 2H_3N.$

Am interessantesten ist dabei die Tatsache, dafs das H_3N in diesem Fall eine analoge Wirkung hat wie das Stickstoffmonoxyd in der Schwefelsäurefabrikation: es überführt das Calcium zum Alkyl und wird dabei regeneriert.

Die Wirkung des Äthylalkohols auf Calciumhydrid.

Nachdem das Calciumamid vom Äthylalkohol unter Bildung des Calciumäthylats zersetzt wurde, war es interessant, die Wirkung des Äthylalkohols auf Calciumhydrid zu untersuchen, auf welche Reaktion schon Prof. Lengyel die Aufmerksamkeit lenkte,[1] indem er konstatierte, dafs Äthylalkohol unter Entwickelung von

[1] *Ung. chem. Zeitschr.* 4, 100 und *Chem. Centrbl.* 1898 II, 262.

Wasserstoff auf das Calciumhydrid einwirke und sich dabei wahrscheinlich Calciumäthylat bilde nach folgendem Gleichnisse:

$$2C_2H_5OH + CaH_2 = (C_2H_5O)_2Ca + 2H_2.$$

Um diese Wirkung näher zu untersuchen, stellte ich das CaH_2 nach der Methode Prof. LENGYELS[1] dar und übergofs es in einem kleinen Kolben mit absolutem Alkohol. Nachdem die Wirkung ziemlich langsam eintrat, erwärmte ich die Masse am Wasserbad auf beiläufig 40°; es trat starke Wasserstoffentwickelung auf. Nach einigen Stunden wurde der mit einem BUNSENschen Ventil versehene Kolben aufbewahrt; es schied sich eine grofse Menge der für das Calciumäthylat charakteristischen Nadeln aus, welche jedoch sehr klein waren. Ihr Calciumgehalt (17.5 %) entspricht der Formel $(C_2H_5O)_2Ca.2C_2H_6O$ und bestätigt somit die oben erwähnte Gleichung.

Verhalten des Calciumäthylats.

Was das übrige Verhalten des reinen krystallisierten Calciumäthylats anbelangt, ist es im folgenden zusammenzufassen:

Das Calciumäthylat krystallisiert in feinen, weifsen Nadeln, welche denen des Natriumäthylats durchaus ähnlich sind. Ihren Krystallalkohol verlieren sie schon bei 50°, bei welcher Temperatur sich nach längerer Zeit auch das alkoholfreie Äthylat zersetzt. Das Calciumäthylat löst sich in warmem Alkohol, aus dem es sich bei nicht zu grofser Konzentration wieder krystallinisch ausscheidet. Die alkoholische Lösung bräunt sich bei dem geringsten Einflufs der Luft durch Oxydation; in offenem Gefäfs verwandelt sie sich in kurzer Zeit in eine gelbliche, gelatinöse Masse. Die trockenen Krystalle können in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff (in letzterem viel besser) längere Zeit hindurch erhalten werden, an der Luft zersetzen sie sich jedoch schnell und verwandeln sich in Calciumkarbonat. Wasser wirkt auf das alkoholfreie Äthylat unter Bildung von Äthylalkohol und Calciumhydroxyd; von Säuren wird es leicht gelöst.

Kohlensäure wirkt unter Erwärmen auf das Äthylat ein und dasselbe verwandelt sich in eine weifse, amorphe Masse. Leitet man die Kohlensäure in eine alkoholische Lösung des Calciumäthylats, so entsteht ein reicher, weifser Niederschlag, der sich im Laufe von 1—2 Wochen in eine rein durchsichtige, lichtgelbe gelatinöse Masse verwandelt.

[1] *Magy. chem. folyóirat* **4**, 100 und *Chem. Centrbl.* 1898 II, 262.

Nach den Experimenten DESTREMS,[1] die er mit der alkoholischen Lösung seines Baryumäthylats[2] anstellte, sollte durch einfache Addition Calciumäthylkarbonat entstehen, welches mit Wasser in Kohlensäure, Calciumkarbonat und Äthylalkohol zerfällt. Meine vorläufigen Experimente diesbezüglich zeigten aber, dafs sich Calciumäthylkarbonat [$Ca(C_2H_5CO_3)_2$] wohl auch bilde, dasselbe sich aber sehr schnell zersetze; aufserdem scheint es, dafs bei dieser Reaktion auch Calciumkarbonat und allenfalls eine organische Verbindung gebildet werde. Übrigens habe ich vor, die Reaktion ihres interessanten Wesens wegen noch eingehender zu untersuchen.

Die Analyse und das Verhalten der Substanz *b*.

Die Analyse wurde derjenigen der Substanz *a* ähnlich ausgeführt. Die Werte waren wie folgt:

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
Calcium	20.7	20.42	—	—	20.56
Kohlenstoff	—	—	37.81	37.87	37.84
Wasserstoff	—	—	9.31	9.32	9.31
Sauerstoff	—	—	—	—	32.29

Die daraus berechnete atomistische Formel ergibt sich als $CaC_6H_{18}O_4$; diese Formel entspricht einem Additionsprodukt von der Konstitution $CaO.3C_2H_6O$, was auch aus dem Vergleich der obigen und derjenigen Werte hervorgeht, welche man aus letzterer Formel berechnet:

Gefunden wurde:	Calcium	20.56
	Kohlenstoff	37.84
	Wasserstoff	9.31
	Sauerstoff	32.29

Aus der Formel $CaO.3C_2H_6O$ berechnet:

		Differenz:
Calcium	20.62	−0.06
Kohlenstoff	37.11	+0.73
Wasserstoff	9.28	+0.03
Sauerstoff	32.99	−0.7

Dafs die Konstitution der Substanz *b* der Formel $CaO.3C_2H_6O$ entspreche, war besonders nach FORCRANDS schon erwähnten Experi-

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5] 27, 8.

[2] Welches ich jedoch nach den Experimenten FORCRANDS für ein Additionsprodukt von der Formel:

$2BaO.2C_2H_6O$ halte.

menten wahrscheinlich, welche er mit Calciumkarbid und Äthylalkohol anstellte. In der diesbezüglichen Abhandlung[1] sagt er unter anderm:

„Aufserdem bemerkte ich, dafs die Wandung der zugeschmolzenen Röhren vor dem Aufmachen mit farblosen Krystallen bedeckt war, welche auf den porösen Platten[2] in weifses Pulver zerfielen. Diese Krystalle sind unzweifelhaft Verbindungen von Calciumoxyd mit überschüssigem Äthylalkohol."

Es scheint also, dafs FORCRANDS Krystalle dieselben waren, welche ich als Substanz *b* neben Calciumäthylat in kleiner Menge gewann. Ihre Bildung war entweder durch die im absoluten Äthylalkohol enthaltene Nässe möglich, welche mit dem metallischen Calcium zuerst Calciumhydroxyd bildete, dieses aber mit dem Äthylat und überschüssigen Äthylalkohol die Substanz *b* resultierte, nach folgender Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + (C_2H_5O)_2Ca + 4C_2H_5OH = 2(CaO.3C_2H_6O);$$

oder aber wirkte die Nässe der Luft beim Übergiefsen in die Krystallisationszylinder auf das Äthylat folgendermafsen:

$$(C_2H_5O)_2Ca + H_2O + C_2H_6O = CaO.3C_2H_6O.$$

Es ist anzunehmen, dafs bei der Bildung dieses Additionsproduktes beide der genannten Reaktionen mitwirkten; der erste Fall kommt wahrscheinlich da vor, wo man zur Darstellung des Äthylats einen gröfseren Überschufs an Alkohol (statt dem Verhältnis 1 Gewichtsteil Calcium: 20 Volumenteile Alkohol, das Verhältnis 1 Gewichtsteil Calcium: 25 Volumenteile Alkohol) anwendet; dabei scheiden sich die Krystalle $CaO.3C_2H_6O$ in etwas gröfserer Menge im Innern der Flüssigkeit aus. Der zweite Fall ist anzunehmen, wenn die Darstellung des Äthylats mit weniger Alkohol (1 Gewichtsteil Calcium: 20 Volumenteile Äthylalkohol) geschah, wobei sich die Substanz *b* hauptsächlich an der Oberfläche der Flüssigkeit in Form einer Kruste ausschied.

Die Krystalle, welche bei anhaltendem und ruhigem Krystallisieren einen Durchmesser von 5—10 mm erreichen, sind farblos, durchsichtig, glänzend, verlieren aber diese Eigenschaften — beson-

---

[1] *Compt. rend.* [4] 119, 1266.

[2] Verfasser trocknete seine Produkte auf Tonplatten.

ders in ungenügend getrocknetem Zustande — aufserordentlich schnell und können sogar in Stickstoff nur einige Tage erhalten werden.

Das Verhalten der Substanz hatte ich ihrer aufserordentlichen Zersetzbarkeit, der sehr geringen Ausbeute und endlich der untergeordneten Bedeutung wegen nur oberflächlich untersuchen können.

Das Ergebnis meiner Experimente ist — kurz zusammengefafst — folgendes:

Das Calciumäthylat, welches bisher in reinem Zustande noch nicht dargestellt war, bildet sich bei der Gesamtwirkung von Ammoniakgas, Äthylalkohol und Calcium, indem der Äthylalkohol auf das als Zwischenprodukt entstandene Calciumamid unter Regenerierung des Ammoniakgases einwirkt. Es kann auch aus Calciumhydrid mit Äthylalkohol dargestellt werden.

Das krystallinische Calciumäthylat enthält 2 Mol. Krystallalkohol, welche es bei geringem Erwärmen verliert; im übrigen verhält es sich ganz ähnlich, wie die Äthylate der Alkalimetalle, besitzt aber eine viel gröfsere Zersetzbarkeit als jene.

II. Chem. Institut der Universität Budapest (Direktor Prof. Dr. B. von Lengyel), August 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1903.

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Anwendung der physikalischen Chemie in der chemischen Technik, von W. P. JORISSEN. (*Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde en Hygiene* **5**.)

Eine sehr dankenswerte Zusammenstellung von Beispielen der aufklärenden und befruchtenden Einwirkung der physikalischen Chemie auf die chemische Technik. *A. Thiel.*

Die radioaktiven Elemente, betrachtet als Elemente, die bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung erleiden; ihre Beziehungen zu den anderen Elementen, von GEOFFREY MARTIN. (*Chem. News* **85**, 205.)

Neunter jährlicher Bericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1901 veröffentlichte Bestimmungen, von F. W. CLARKE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 201—15.)

Über Atomgewichtszahlen, von ALOIS BILECKI. (*Chem. Ztg.* **26**, 399.)

Die Berechnung der Atomgewichte, von F. W. CARKE. (*Amer. Chem. Journ.* **27**, 321—28.)

Über die Stellung der seltenen Elemente im periodischen System Mendelejews, von BOHUSLAW BRAUNER. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 142—53.)

Vergleichendes Studium der Spektren, Dichten und Schmelzpunkte einiger Elementargruppen und der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Atomgewichten, von HUGH RAMAGE. (*Proc. Royal Soc. London* **70**, 1—27.)

Bei der Darstellung der Schwingungszahlen der Spektrallinien mancher Elementgruppen als Funktionen der Atomgewichte ergeben sich interessante Resultate. In den Kurven, welche die einzelnen Punkte im Diagramm verbinden, zeigen sich Knicke, z. B. zwischen Natrium und Kalium, zwischen Magnesium und Zink-Kadmium-Quecksilber. Es stellen diese Verhältnisse Analoga zu dem chemischen Verhalten der betreffenden Metalle dar. *A. Thiel.*

Über den wärmelosen Zustand der Materie. Eine Ausdehnung der kinetischen Theorie, von JAMES HANCOCK BRINKWORTH und GEOFFREY MARTIN. (*Chem. News* **85**, 194.)

Die Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten vom beobachteten auf den Normaldruck, von S. YOUNG. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 108)

Über die Primitivform krystallisierter Körper, von F. WALLERANT. (*Compt. rend.* **134**, 921—22.)

Über die krystallinische Struktur der Metalle. II. Das Ausglühen, von J. A. EWING und W. ROSENHAIN. (*Proc. Royal Soc. London* **67**, 112—17; *Zeitschr. Krystall.* **36**, 84—85.)

Metalle, wie Blei, Zinn, Zink, welche infolge von Spannung feinkörnig geworden sind, krystallisieren allmählich, bei höherer Temperatur ziemlich rasch, um. *A. Thiel.*

Einige Beobachtungen über das Wachstum der Kaliumaluminiumalaunkrystalle, von Z. WEYBERG. (*Zeitschr. Krystall.* **36**, 40—61.)

Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Krystalle, von G. WULFF. (*Zeitschr. Krystall.* **36**, 1—28.)

Über die Mischkrystalle von Silber- und Natriumchlorat und ihre Lösungen, von H. W. FOOTE. (*Amer. Chem. Journ.* **27**, 345—54.)

Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Zusammensetzung der Grenzkrystalle und Ermittelung der Art der Verteilung der Komponenten zwischen fester und flüssiger Phase. *A. Thiel.*

Rückschreitende Diffusion der Elektrolyte, von J. THOVERT. (*Compt. rend.* **134**, 826—27.)

Wie zu erwarten, diffundiert aus einer Chlornatriumlösung in eine an Chlornatrium zwar gleich konzentrierte, aber mit einem gleichionigen Elektrolyten, z. B. Salzsäure, versetzte Chlornatriumlösung das Salz entgegen dem scheinbaren Konzentrationsgefälle. Ähnliches wurde auch in anderen Fällen beobachtet. *A. Thiel.*

Nitrile als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen, von LOUIS KAHLENBERG. (*The Journ. of Phys. Chem.* **6**, 50—56.)

Halogenquecksilber und Silbernitrat sind in Benzonitril und Acetonitril weitgehend ionisiert, Diphenylamin aber z. B. nicht. Trotzdem zeigt letzteres ein abnorm niedriges Molekulargewicht. *A. Thiel.*

Bestimmung der Molekulargewichte von Stoffen in flüssigem Zustande, von W. A. KISTIAKOWSKI. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 70—90.)

Der Verfasser hat die Methode von EÖTVÖS-RAMSAY durch Einführung einer Funktion der kritischen Temperatur theoretisch vereinfacht und ihre praktische Ausführung weiter ausgebildet. *A. Thiel.*

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Anwendung der physikalischen Chemie in der chemischen Technik, von W. P. Jorissen. (*Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde en Hygiene* **5.**)

Eine sehr dankenswerte Zusammenstellung von Beispielen der aufklärenden und befruchtenden Einwirkung der physikalischen Chemie auf die chemische Technik. *A. Thiel.*

Die radioaktiven Elemente, betrachtet als Elemente, die bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung erleiden; ihre Beziehungen zu den anderen Elementen, von Geoffrey Martin. (*Chem. News* **85,** 205.)

Neunter jährlicher Bericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1901 veröffentlichte Bestimmungen, von F. W. Clarke. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 201—15.)

Über Atomgewichtszahlen, von Alois Bilecki. (*Chem. Ztg.* **26,** 399.)

Die Berechnung der Atomgewichte, von F. W. Carke. (*Amer. Chem. Journ.* **27,** 321—28.)

Über die Stellung der seltenen Elemente im periodischen System Mendelejews, von Bohuslaw Brauner. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34,** 142—53.)

Vergleichendes Studium der Spektren, Dichten und Schmelzpunkte einiger Elementargruppen und der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Atomgewichten, von Hugh Ramage. (*Proc. Royal Soc. London* **70,** 1—27.)

Bei der Darstellung der Schwingungszahlen der Spektrallinien mancher Elementgruppen als Funktionen der Atomgewichte ergeben sich interessante Resultate. In den Kurven, welche die einzelnen Punkte im Diagramm verbinden, zeigen sich Knicke, z. B. zwischen Natrium und Kalium, zwischen Magnesium und Zink-Kadmium-Quecksilber. Es stellen diese Verhältnisse Analoga zu dem chemischen Verhalten der betreffenden Metalle dar. *A. Thiel.*

Über den wärmelosen Zustand der Materie. Eine Ausdehnung der kinetischen Theorie, von JAMES HANCOCK BRINKWORTH und GEOFFREY MARTIN. (*Chem. News* **85**, 194.)

Die Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten vom beobachteten auf den Normaldruck, von S. YOUNG. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 108)

Über die Primitivform krystallisierter Körper, von F. WALLERANT. (*Compt. rend.* **134**, 921—22.)

Über die krystallinische Struktur der Metalle. II. Das Ausglühen, von J. A. EWING und W. ROSENHAIN. (*Proc. Royal Soc. London* **67**, 112—17; *Zeitschr. Krystall.* **36**, 84—85.)

Metalle, wie Blei, Zinn, Zink, welche infolge von Spannung feinkörnig geworden sind, krystallisieren allmählich, bei höherer Temperatur ziemlich rasch, um. *A. Thiel.*

Einige Beobachtungen über das Wachstum der Kaliumaluminiumalaunkrystalle, von Z. WEYBERG. (*Zeitschr. Krystall.* **36**, 40—61.)

Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Krystalle, von G. WULFF. (*Zeitschr. Krystall.* **36**, 1—28.)

Über die Mischkrystalle von Silber- und Natriumchlorat und ihre Lösungen, von H. W. FOOTE. (*Amer. Chem. Journ.* **27**, 345—54.)

Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Zusammensetzung der Grenzkrystalle und Ermittelung der Art der Verteilung der Komponenten zwischen fester und flüssiger Phase. *A. Thiel.*

Rückschreitende Diffusion der Elektrolyte, von J. THOVERT. (*Compt. rend.* **134**, 826—27.)

Wie zu erwarten, diffundiert aus einer Chlornatriumlösung in eine an Chlornatrium zwar gleich konzentrierte, aber mit einem gleichionigen Elektrolyten, z. B. Salzsäure, versetzte Chlornatriumlösung das Salz entgegen dem scheinbaren Konzentrationsgefälle. Ähnliches wurde auch in anderen Fällen beobachtet. *A. Thiel.*

Nitrile als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen, von LOUIS KAHLENBERG. (*The Journ. of Phys. Chem.* **6**, 50—56.)

Halogenquecksilber und Silbernitrat sind in Benzonitril und Acetonitril weitgehend ionisiert, Diphenylamin aber z. B. nicht. Trotzdem zeigt letzteres ein abnorm niedriges Molekulargewicht. *A. Thiel.*

Bestimmung der Molekulargewichte von Stoffen in flüssigem Zustande, von W. A. KISTIAKOWSKI. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 70—90.)

Der Verfasser hat die Methode von EÖTVÖS-RAMSAY durch Einführung einer Funktion der kritischen Temperatur theoretisch vereinfacht und ihre praktische Ausführung weiter ausgebildet. *A. Thiel.*

Über die Molekulargröfse des flüssigen Wassers und des Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, von WILHELM VAUBEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 395—98.)

Analogon zu früheren „Berechnungen" des Verfassers. *A. Thiel.*

Über die physikalischen Eigenschaften von Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten, von J. ALFRED WANKLYN. (*Phil. Mag.* [6] **3**, 498—99.)

Über die Zusammensetzung der Gashydrate, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **134**, 835—38.)

Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol, II, von F. A. H. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 440—64.)

Flüssigkeitsgemische von konstantem Siedepunkt (Minimumsiedepunkte), von CLIFFORD D. HOLLEY. (*Journ. Amer. Chem Soc.* **24**, 448—57.)

Über den Dampfdruck und die Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen, von S. YOUNG. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 107.)

Die Dampfdrucke von Gemischen aus Monochlorbenzol und Monobrombenzol stimmen mit den aus der molekularen Zusammensetzung der Mischung und den Dampfdrucken der einzelnen Komponenten berechenbaren Werten genau überein.

Es entspricht dies Verhalten dem idealen Grenzfalle isomorpher Mischungen in festen Systemen. (Ref.) *A. Thiel.*

Metallchlorate. Studien über die Löslichkeit der Salze, von A. MEUSSER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1414—24.)

Es wurden Chlorate von Magnesium, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer und Kadmium untersucht und die Umwandlungspunkte ihrer Hydrate bestimmt. *A. Thiel.*

Anwendung der Phasenregel auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold, von TH. W. RICHARDS. (*Amer. Journ. Science, Silliman* [4] **13**, 377—78.)

Gold schmilzt konstant bei 1064°, Kupfer bei Gegenwart von Luft konstant bei 1065°, in Abwesenheit von Luft konstant bei 1084°, Silber unter denselben Bedingungen bei verschiedenen, schwankenden Temperaturen. Diese Beobachtungen erklären sich einfach bei Anwendung der Phasenregel.

Gold verhält sich gegen Luft indifferent, es liegen hier drei Phasen und ein Bestandteil, also keine Freiheit vor. Kupfer löst Sauerstoff unter Bildung von Oxydul, das sich bis zur Sättigung in flüssigem Kupfer löst, weiterhin aber eine neue Phase bildet; hier handelt es sich also um vier Phasen bei zwei Bestandteilen; hier herrscht also auch bei Luftzutritt keine Freiheit, sobald die Sättigung mit Kupferoxydul erreicht ist. Ganz

Zur Entscheidung der Frage, ob die Kathodenzerstäubung ihre Ursache in der angenommenen Bildung von Alkalilegierungen bei der Elektrolyse von Alkalisalzen hat, wurde das elektromotorische Verhalten einiger Alkalimetalllegierungen untersucht.

Metalle, die keine Alkalimetalllegierungen bilden, wie z. B. Zink, zeigen auch keine kathodische Zerstäubung.

Mit zunehmendem Gehalte von Metallnatriumlegierungen an Natrium steigt ihr Potential; bei Überschreitung einer gewissen Konzentration an Natrium reagiert die Legierung mit der umspülenden Lösung heftig unter Auflösung von Natrium und Auflockerung der Legierung. Das bei der Grenzkonzentration beobachtete Potential ist identisch mit der Kathodenspannung, bei der gerade die Verstäubung beginnt.

Natriumamalgam von mehr als 2.3 °/₀ verhält sich in festem Zustande bei tiefer Temperatur wie ein unedles Metall, verdünntere Amalgame unter denselben Bedingungen wie edle, in flüssigem Zustande ebenfalls wie edle Metalle. Bei letzteren liegen in festem Zustande vermutlich neben Krystallen von reinem Quecksilber solche der „Verbindung“ Hg_6Na (wohl ein eutektisches Gemisch, bezw. ein „Kryohydrat“ — Ref.) vor, die an der Oberfläche ihren Natriumgehalt bei der Berührung mit dem Elektrolyten und dem edlen festen Quecksilber rasch abgeben, ohne daſs ein Ersatz durch Diffusion möglich ist. *A. Thiel.*

Über die Bildung schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden, von M. LE BLANC und E. BINDSCHEDLER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 255—64.)

Bei der Elektrolyse einer 1.5 °/₀igen Lösung von 4 Teilen Natriumchlorat und 1 Teil Natriumchromat an Bleielektroden rieselt von der Anode ein Niederschlag von Bleichromat herab. Die Bildung desselben erfolgt in einer geringen Entfernung von der Anode und beruht auf der Verarmung des Elektrolyten an Chromationen in nächster Nähe der Elektrode und Wegfangen der zur Kathode wandernden Bleiionen in den entfernteren, stärker chromathaltigen Teilen des Elektrolyten. *A. Thiel.*

Veränderungen der Funkenspektren, von B. ENGINITIS. (*Compt. rend.* **134**, 824—25.)

Über ultraviolette Absorptionsspektren, von G. P. DROSSBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1486—89.)

Über die Absorption der Radioaktivität durch Flüssigkeiten, von TH. TOMMASINA. (*Compt. rend.* **134**, 900—902.)

Momentane chemische Reaktionen und die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, von LOUIS KAHLENBERG. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 1—14.)

Der Verfasser hat an einer Anzahl von Beispielen der Reaktion zwischen Elektrolyten in nichtionisierenden Lösungsmitteln, während deren

das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit nicht beobachtet werden konnte, nachgewiesen, dafs die Möglichkeit momentaner Reaktionen nicht an den Ionenzustand gebunden ist. Da es sich in den angeführten Fällen durchweg um Fällungsreaktionen handelt, so werden die Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch sofort entfernt, so dafs die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich sinkt. Der Unterschied gegenüber den Ionenreaktionen besteht hier darin, dafs bei letzteren sehr häufig die Reaktionsprodukte gelöst bleiben, aber trotzdem die Reaktionsgeschwindigkeit in vielen Fällen nicht merklich vermindern. In nichtionisierenden Lösungsmitteln verlaufen Reaktionen, wie übrigens schon mehrfach nachgewiesen, infolge der abweichenden Löslichkeitsverhältnisse oft in umgekehrtem Sinne, verglichen mit der wässerigen Lösung. *A. Thiel.*

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, von HANS EULER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 498—503.)

Über den Mechanismus der katalytischen Jodwirkung bei der Bromsubstitution, von L. BRUNER. (*Bull. intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie* **1902**, 181—200.)

Aus der Bestimmung der Ordnung der Reaktion zwischen Brom und Benzol wird geschlossen, dafs die Reaktion nach der Gleichung $4 Br + C_6H_6 = C_6H_5Br + HBr_3$ verläuft. Der Zerfall der Brommolekeln in Atome kommt wegen seiner unmefsbar grofsen Geschwindigkeit in der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion nicht zum Ausdruck. Die katalytische Wirkung des Jods wird auf die intermediäre Bildung von Jodmonobromid zurückgeführt. *A. Thiel.*

Über die Hinderung chemischer Reaktionen durch fremde Substanzen, von S. W. YOUNG. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 297—327.)

Der Verfasser behandelt Fälle negativ wirkender Katalysatoren. Er nntersucht den hindernden Einflufs zahlreicher, meist organischer Stoffe auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen gelöstem Natriumsulfit und freiem Sauerstoff. *A. Thiel.*

Anorganische Fermente, von MC. INTOSH. (*The Journ. of Phys. Chem.* **6**, 15—44.)

Die Katalyse der Hydroperoxydzersetzung durch kolloidale Silberlösung hört bald auf infolge chemischer Einwirkung des Hydroperoxyds auf den Katalysator; Alkalizusatz wirkt neubelebend. Letzterer wirkt auch konservierend auf kolloidale Silberlösung ein, die sonst beim Stehen allmählich unwirksam wird. Stoffe, welche chemisch auf Silber einwirken, hemmen naturgemäfs die Katalyse. *A. Thiel.*

Anorganische Chemie.

Über die Frage nach dem Vorkommen von Wasserstoff in der Atmosphäre, von RAYLEIGH. (*Phil. Mag.* [6] **3**, 416—22.)

Beim Überleiten von Luft über erhitztes Kupferoxyd zeigte ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr eine aufserhalb der Fehler des mit peinlicher Sorgfalt ausgeführten Versuches liegende Gewichtszunahme. Kontrollversuche mit künstlich beigemischtem Wasserstoff bewiesen die Brauchbarkeit der Methode. Die Konzentration des Wasserstoffs in der Luft ist höchstens 0,003 %. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Salze, von P. Melikoff. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 207—10.)

Zusammensetzung des Chlorhydrats, von de Forcrand. (*Compt. rend.* **134**, 991—93.)

Über reines Jod, von A. Ladenburg. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1256—57.)

Aus sehr schwach chlorhaltigem Kaliumjodid dargestelltes Jodsilber wurde durch Schütteln mit Ammoniak vom Chlorsilber befreit, mit Zink in schwach saurer Lösung reduziert, das Jod durch salpetrige Säure abgeschieden und durch Sublimation gereinigt. Das so erhaltene Jod schmilzt bei 113,7° und siedet bei 183,05°. *A. Thiel.*

Unterjodige Säure, von R. L. Taylor. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 72.)

Beim Schütteln von Jod mit Wasser und Mercurioxyd bildet sich unterjodige Säure, die sehr rasch in Jodsäure übergeht. Der Zerfall erfolgt um so rascher, je gröfser die Konzentration des angewandten Jods ist. Bei feiner Verteilung des Jods erfolgt die Bildung der unterjodigen Säure so rasch, dafs trotz der grofsen Geschwindigkeit des Zerfalls immerhin noch 90—95 % des gesamten gelösten Jods als unterjodige Säure nachgewiesen werden konnten. *A. Thiel.*

Über die Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollösung, von H. M. Dawson und R. Gawler. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 69—70.)

Aus Verteilungsversuchen geht hervor, dafs Nitrobenzol ein besonders deutliches Lösungsvermögen für Polyjodide besitzt. Die Beobachtungen lassen Schlüsse auf die Existenz der Verbindungen KJ_3 und KJ_9 in Nitrobenzol zu. *A. Thiel.*

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, von O. Sackur. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1242—52.)

Versuche über die Löslichkeit von Cineol in Säuren und Basen ergaben, dafs diese „Oxoniumbase" einen nur sehr schwach basischen Charakter hat. Leitfähigkeitsmessungen ergaben das Vorhandensein einer Ionisation, also Neigung zur Salzbildung. Aus dem Verhalten der bis jetzt gefundenen „Oxoniumbasen" geht hervor, dafs die Analogie mit den Stickstoffbasen recht schwach ist. *A. Thiel.*

Alte und neue Reaktionen des Ozons, von Carl Arnold und Curt Mentzel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1324—30.)

Als zuverlässige Reaktionen zur Unterscheidung des Ozons von anderen, vielfach ähnlich wirkenden Stoffen, wie Halogenen, Hydroperoxyd, Stickstoffdioxyd, empfehlen die Verfasser einige Farbreaktionen gewisser organischer Substanzen. So gibt z. B. ein mit alkoholischer Lösung von Benzidin getränktes Papier mit Ozon eine braune, mit Stickstoffdioxyd und Brom eine blaue, mit Chlor eine blaue und rotbraune, mit Hydroperoxyd gar keine Färbung. Die bisher als einzig sicheres Erkennungszeichen geltende Bräunung blanken Silbers soll nicht zuverlässig sein.

A. Thiel.

Das Potential des Ozons, von LEOPOLD GRÄFENBERG. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 297—301.)

Die Zerlegung des Wassers durch Fluor kann man auffassen als eine Abgabe der Ladungen der Hydroxylionen an das ungeladene Fluor, wobei das Hydroxyl zerfällt unter partiellem Zusammentritt von je drei Sauerstoffatomen zu einer Ozonmolekel. Die Bildung von Ozon durch Elektrolyse muſs abhängig sein von der Konzentration der Hydroxylbezw. Sauerstoffionen, die an der Anode unter Umständen dieselbe Entladung erfahren können, wie bei der Einwirkung des Fluors. Es bildet sich nun aber bei der Elektrolyse alkalischer Flüssigkeiten nur sehr wenig Ozon. Der Verfasser erklärt das dadurch, daſs Ozon langsam mit Sauerstoffionen unter Entwickelung von Sauerstoff reagiert. —

Vielleicht läſst sich in etwas anschaulicherer Weise diese Reaktion auffassen als eine katalytische Beschleunigung des Zerfalles von Ozon in Sauerstoff durch Sauerstoffionen im Sinne der Gleichungen:

$$2O'' + 2O_3 \rightarrow 2O_4'' \rightarrow 2O'' + 3O_2. \qquad \text{(Ref.)}$$

Für die Wasserstoff-Ozon-Kette wurde der Wert 1.66 Volt gefunden, also fast genau der Wert des Entladungspotentials der Hydroxylionen (1.68 Volt).

A. Thiel.

Zur Frage nach der Existenz der blauen oder grünen Modifikation des Schwefels, von N. A. ORLOFF. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 52—67.)

Der blauen, äuſserst unbeständigen Modifikation des Schwefels, deren Allotropie aus der viel höheren Löslichkeit hervorgeht, schreibt der Verfasser eine dem Ozon analoge Formel zu. Grüner Schwefel ist wahrscheinlich lediglich ein Gemenge von blauem und gelbem Schwefel.

A. Thiel.

Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumamidosulfit, von E. DIVERS und M. OGAWA. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 71.)

Überschwefelsäure, von HENRY E. ARMSTRONG und T. MARTIN LOWRY. (*Chem. News* **85**, 193—94.)

Bei der Zersetzung des neutralen Calciumsalzes der CAROschen Säure bildet sich auf je zwei Atome aktiven Sauerstoff eine Molekel freie Schwefelsäure. Die Verfasser nehmen daher als Formel von CAROscher Säure $H_2S_2O_9$ an. Diese Formel erfüllt ebenso wie die von BAEYER und VILLIGER angenommene Formel H_2SO_5 (Sulfomonopersäure) die Forderung, daſs bei der Zersetzung der freien Säure auf jedes Atom aktiven Sauerstoffs ein Atom Schwefel kommt. *A. Thiel.*

Zur Theorie des Bleikammerprozesses, von FR. RIEDEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 462—65.)

Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 145—54.)

Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses, von THEODOR MEYER. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 278—81.)

Vergleichende Studien über die Rentabilität der Schwefelsäuregewinnung mittels des Anhydridverfahrens und des modernen Bleikammerprozesses, von FR. LÜTY und H. K. NIEDERFÜHR. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 242—57.)

Das Atomgewicht des Selens, von JULIUS MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1591—93.)

Aus der Elektrolyse des Silberselenits (in Cyankaliumlösung) ergab sich als Atomgewicht des Selens der Wert 79.22. *A. Thiel.*

Über den Siedepunkt des Selens und über einige andere pyrometrische Konstanten, von DANIEL BERTHELOT. (*Compt. rend.* **134**, 705—8.)

Mit Hilfe elektrischer Anheizung wurden bestimmt: der Siedepunkt von Selen zu $690^0 \pm 2^0$, der des Kadmiums zu $778^0 \pm 2^0$, des Zinks zu $918^0 \pm 2^0$, die Schmelzpunkte von Silber und Gold zu $962^0 \pm 2^0$ bezw. $1064^0 \pm 2^0$. *A. Thiel.*

Einwirkung von Selensäure auf Gold, von VICTOR LENHER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 354—55.)

Die stark oxydierende Wirkung der Selensäure äuſsert sich recht deutlich darin, daſs sie in konzentriertem Zustande in der Hitze Gold leicht zu Selenat $Au_2(SeO_4)_3$ auflöst und dabei gleichzeitig zu Selendioxyd reduziert wird. Diese Reaktion ist also vollkommen analog der Auflösung mancher Metalle in Salpetersäure und Schwefelsäure. Goldselenat ist in Wasser sehr schwer löslich. *A. Thiel.*

Das Atomgewicht des Tellurs. Vorläufige Mitteilung, von A. SCOTT. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 112—13.)

Der Verfasser fand aus der Analyse des Trimethyltelluriumjodids das Atomgewicht des Tellurs zu 127.70, also übereinstimmend mit fast allen anderen Autoren höher als das des Jods (gef. 126.97). *A. Thiel.*

Als zuverlässige Reaktionen zur Unterscheidung des Ozons von anderen, vielfach ähnlich wirkenden Stoffen, wie Halogenen, Hydroperoxyd, Stickstoffdioxyd, empfehlen die Verfasser einige Farbreaktionen gewisser organischer Substanzen. So gibt z. B. ein mit alkoholischer Lösung von Benzidin getränktes Papier mit Ozon eine braune, mit Stickstoffdioxyd und Brom eine blaue, mit Chlor eine blaue und rotbraune, mit Hydroperoxyd gar keine Färbung. Die bisher als einzig sicheres Erkennungszeichen geltende Bräunung blanken Silbers soll nicht zuverlässig sein.

A. Thiel.

Das Potential des Ozons, von LEOPOLD GRÄFENBERG. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 297—301.)

Die Zerlegung des Wassers durch Fluor kann man auffassen als eine Abgabe der Ladungen der Hydroxylionen an das ungeladene Fluor, wobei das Hydroxyl zerfällt unter partiellem Zusammentritt von je drei Sauerstoffatomen zu einer Ozonmolekel. Die Bildung von Ozon durch Elektrolyse mufs abhängig sein von der Konzentration der Hydroxyl- bezw. Sauerstoffionen, die an der Anode unter Umständen dieselbe Entladung erfahren können, wie bei der Einwirkung des Fluors. Es bildet sich nun aber bei der Elektrolyse alkalischer Flüssigkeiten nur sehr wenig Ozon. Der Verfasser erklärt das dadurch, dafs Ozon langsam mit Sauerstoffionen unter Entwickelung von Sauerstoff reagiert. —

Vielleicht läfst sich in etwas anschaulicherer Weise diese Reaktion auffassen als eine katalytische Beschleunigung des Zerfalles von Ozon in Sauerstoff durch Sauerstoffionen im Sinne der Gleichungen:

$$2O'' + 2O_3 \longrightarrow 2O_4'' \longrightarrow 2O'' + 3O_2. \qquad \text{(Ref.)}$$

Für die Wasserstoff-Ozon-Kette wurde der Wert 1.66 Volt gefunden, also fast genau der Wert des Entladungspotentials der Hydroxylionen (1.68 Volt).

A. Thiel.

Zur Frage nach der Existenz der blauen oder grünen Modifikation des Schwefels, von N. A. ORLOFF. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34,** 52—67.)

Der blauen, äufserst unbeständigen Modifikation des Schwefels, deren Allotropie aus der viel höheren Löslichkeit hervorgeht, schreibt der Verfasser eine dem Ozon analoge Formel zu. Grüner Schwefel ist wahrscheinlich lediglich ein Gemenge von blauem und gelbem Schwefel.

A. Thiel.

Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumamidosulfit, von E. DIVERS und M. OGAWA. (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 71.)

Überschwefelsäure, von HENRY E. ARMSTRONG und T. MARTIN LOWRY. (*Chem. News* **85,** 193—94.)

Bei der Zersetzung des neutralen Calciumsalzes der Caroschen Säure bildet sich auf je zwei Atome aktiven Sauerstoff eine Molekel freie Schwefelsäure. Die Verfasser nehmen daher als Formel von Caroscher Säure $H_2S_2O_9$ an. Diese Formel erfüllt ebenso wie die von Baeyer und Villiger angenommene Formel H_2SO_5 (Sulfomonopersäure) die Forderung, daſs bei der Zersetzung der freien Säure auf jedes Atom aktiven Sauerstoffs ein Atom Schwefel kommt. *A. Thiel.*

Zur Theorie des Bleikammerprozesses, von Fr. Riedel. (*Zeitschr. angew. Chem.* 15, 462—65.)

Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses, von G. Lunge. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 145—54.)

Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses, von Theodor Meyer. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 278—81.)

Vergleichende Studien über die Rentabilität der Schwefelsäuregewinnung mittels des Anhydridverfahrens und des modernen Bleikammerprozesses, von Fr. Lüty und H. K. Niederführ. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 242—57.)

Das Atomgewicht des Selens, von Julius Meyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1591—93.)

Aus der Elektrolyse des Silberselenits (in Cyankaliumlösung) ergab sich als Atomgewicht des Selens der Wert 79.22. *A. Thiel.*

Über den Siedepunkt des Selens und über einige andere pyrometrische Konstanten, von Daniel Berthelot. (*Compt. rend.* **134**, 705—8.)

Mit Hilfe elektrischer Anheizung wurden bestimmt: der Siedepunkt von Selen zu $690^0 \pm 2^0$, der des Kadmiums zu $778^0 \pm 2^0$, des Zinks zu $918^0 \pm 2^0$, die Schmelzpunkte von Silber und Gold zu $962^0 \pm 2^0$ bezw. $1064^0 \pm 2^0$. *A. Thiel.*

Einwirkung von Selensäure auf Gold, von Victor Lenher. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 354—55.)

Die stark oxydierende Wirkung der Selensäure äuſsert sich recht deutlich darin, daſs sie in konzentriertem Zustande in der Hitze Gold leicht zu Selenat $Au_2(SeO_4)_3$ auflöst und dabei gleichzeitig zu Selendioxyd reduziert wird. Diese Reaktion ist also vollkommen analog der Auflösung mancher Metalle in Salpetersäure und Schwefelsäure. Goldselenat ist in Wasser sehr schwer löslich. *A. Thiel.*

Das Atomgewicht des Tellurs. Vorläufige Mitteilung, von A. Scott. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 112—13.)

Der Verfasser fand aus der Analyse des Trimethyltelluriumjodids das Atomgewicht des Tellurs zu 127.70, also übereinstimmend mit fast allen anderen Autoren höher als das des Jods (gef. 126.97). *A. Thiel.*

Über das thermische Äquivalent der Dissoziation und der Verdampfung und über die Erstarrungswärme des Ammoniaks, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **134,** 708—10.)

Über die borsauren Salze des Hydrazins, von A. DSCHAWACHOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34,** 227—30.)

Aufser den Hydraten mit 10 und 5 Molekeln Wasser wurde das wasserfreie Tetraborat $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3$ und die Verbindung $(N_2H_4)_2(B_2O_3)_6$ erhalten. *A. Thiel.*

Katalyse des Hydroxylamins und Hydrazins, von S. TANATAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40,** 475—80.)

Die Zersetzung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak und Wasser kann durch katalytische Einwirkung von Platinschwarz derart beeinflufst werden, dafs eine zweite, nebenher verlaufende, Stickoxydul bildende Reaktion die vorwiegende wird. Auch Hydrazinsalze werden infolge von Platinkatalyse unter Abscheidung von Stickstoff zersetzt. *A. Thiel.*

Die Oxydation von Nitrit durch Permanganat, von JOHN WADDELL. (*Chem. News* **85,** 158.)

Herstellung von Nitriten, von J. MATUSCHEK. (*Chem. Ind.* **25,** 207—12.)

Über die Klassifizierung und die Atomgewichte des Neons, Argons, Kryptons und Xenons, von H. WILDE. (*Compt. rend.* **134,** 770—72.)

Studien über die Säuren des Phosphors. II. Mitteilung. Geschwindigkeit der Hydratation der Pyrophosphorsäure, von C. MONTEMARTINI und U. EGIDI. (*Gaz. chim. ital.* **32,** I, 381—88.)

Die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure ist eine Reaktion erster Ordnung. Ihre Geschwindigkeit nimmt mit der ursprünglichen Konzentration ab. Da auch die Pyrophosphate eine ziemlich grofse Beständigkeit zeigen, so scheinen für die Hydratation weniger die Ionen als die ungespaltene Säure in Betracht zu kommen. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Salze der Phosphorsäure, von G. PETRENKO. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34,** 204—7.)

Durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf tertiäre Phosphate entstanden Salze einer Säure, welche zwei Atome Sauerstoff mehr enthält, als Orthophosphorsäure, und zwar zur letzteren sich ähnlich verhält, wie Sulfomonopersäure zur Schwefelsäure. *A. Thiel.*

Über das Arsensäureanhydrid und seine Hydrate, von V. AUGER. (*Compt. rend.* **134,** 1059—61.)

Das durch langsames Verdunsten einer Arsensäurelösung erhaltene Hydrat $H_6As_4O_{13}$ geht oberhalb 164° kontinuierlich in das Anhydrid

über, ohne daſs die von anderen Forschern beschriebenen Verbindungen von der Formel der Ortho-, Pyro- und Metasäure zu beobachten sind. Das Anhydrid zerfällt beim Schmelzen zum Teil in Sauerstoff und Trioxyd.

A. Thiel.

Über einige komplexe Verbindungen des Antimons, von B. MORITZ. (*Chem. Ztg.* **26,** 401.)

Die Sulfate des Wismuts, von F. B. ALLAN. (*Amer. Chem. Journ.* **27,** 284—88.)

Darstellung und Eigenschaften der Bleiwismutsulfochloride, -bromide und -jodide, von FERNAND DUCATTE. (*Compt. rend.* **134,** 1061—63.)

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Salze der Vanadin- und Übervanadinsäure, von L. PISSARSHEWSKI. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34,** 210—26.)

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliummetavanadat, von L. PISSARSHEWSKI. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40,** 368—70.)

Thermochemische Untersuchung der Oxydation von KVO_3 in wässeriger Lösung durch Hydroperoxyd zu KVO_4 und KVO_5. *A. Thiel.*

Die Schmelzung der Kohle, von A. LUDWIG. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 273—81.)

Durch Erhitzen mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens unter einem Drucke von 1500—3000 Atmosphären gelang es, Kohlenstoff, der bei niederem Drucke ohne Schmelzung verdampft, zum Schmelzen zu bringen. Beim Abkühlen der Schmelze unter hohem Druck wurde Bildung von Diamant beobachtet, doch erfolgt wegen der aus technischen Gründen nicht schnell genug auszuführenden Abkühlung sehr rasch die Umwandlung in Graphit. —

Diamant stellt also die metastabile, Graphit die stabile Form dar. Das Problem der Darstellung des Diamanten besteht mithin in der Aufgabe, den metastabilen Körper durch Abkühlung möglichst rasch aus dem Gebiet der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten herauszubringen. Die Beständigkeitsverhältnisse erinnern hier sehr an die des gelben und roten Phosphors. (Ref.) *A. Thiel.*

Zur Geschichte der Entdeckung des künstlichen Graphits, von OTTO MÜHLHAEUSER. (*Chem. Ztg.* **26,** 336.)

Elektrochemische Studien am Acetylen, von JEAN BILLITZER. (*Monatsh. Chem.* **23,** 199—216.)

Acetylen wirkt an der Kathode als Depolarisator und wird dabei zu Äthylen und Äthan reduziert. *A. Thiel.*

Die direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff, von RICHARD LORENZ. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 203—4.)

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Karbonate, von P. KASANEZKY. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34,** 202—4.)

Durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ammonium- und Natriumkarbonat werden Salze der Überkohlensäure erhalten, für welche der Verfasser eine analoge Struktur annimmt, wie für die Sulfomonopersäure. Das durch Elektrolyse erhaltene Kaliumperkarbonat weicht in seinen Eigenschaften von den hier beschriebenen Salzen wesentlich ab. (Es handelt sich bei letzterem anscheinend um ein Analogon zu den Persulfaten. — Ref.)

A. Thiel.

Vorläufige Notiz über ein neues Verfahren zur Abscheidung des Thoriums, von FLOYD J. METZGER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 275—76.)

Über die Zersetzung des Natriumnitrats durch Schwefelsäure, von C. W. VOLNEY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 222—26.)

Ob die Einwirkung der Schwefelsäure auf Natriumnitrat bei der Bildung von $NaH_3(SO_4)_2$ stehen bleibt, oder bis zum primären Sulfat geht, hängt von der Temperatur ab. *A. Thiel.*

Über die Bedingungen der Verwandlung des Glaubersalzes in Thenardit in den Salzseen, von N. KURNAKOW und S. SHEMTSCHUSHNY. (*Verh. russ. K. min. Ges.* [2] **37.** Lief. 2. Protok., 49—52; *Geol. Centralbl.* **2,** 168.)

Durch Zusatz von Chlornatrium läſst sich die Umwandlungstemperatur von Glaubersalz in das wasserfreie Sulfat von 33° bis auf 18° erniedrigen.

A. Thiel.

Die Temperaturkoëffizienten der molekularen Leitfähigkeit und der Zähigkeit von Chlornatriumlösungen, von THOMAS R. LYLE und RICHARD HOSKING. (*Phil. Mag.* [6] **3,** 487—98.)

Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Calciums. Vorläufige Mitteilung, von THEODORE WILLIAM RICHARDS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 374—77.)

Durch Analyse von Calciumchlorid, das aus sorgfältigst gereinigtem Ausgangsmaterial dargestellt war, wurde das Atomgewicht des Calciums zu 40.126 ermittelt. HINRICHSEN hatte durch Überführung von Karbonat in Oxyd neuerdings (*Zeitschr. phys. Chem.* **39,** 311) 40.142 gefunden.

A. Thiel.

Über die Bildung von Calciumcarbid, von V. ROTHMUND. (*Nachr. K. Ges. Wiss. Götting.* **1901,** 224—33.)

Die Carbidbildung wurde in einem elektrisch angeheizten Kohlerohr herbeigeführt.

Die Reaktion $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ erfolgt erst von etwa 1620° an und ist umkehrbar. Bei 1620° beträgt der Druck des Kohlenoxyds

im Gleichgewicht etwa 0.2 Atmosphären. Erniedrigung des Kohlenoxyddruckes bewirkt das Eintreten der Reaktion schon bei tieferer Temperatur Unterhalb 1620° verläuft die Reaktion im umgekehrten Sinne. *A. Thiel.*

Die Löslichkeit von Calciumkarbonat in wässerigen Lösungen von gewissen Elektrolyten beim Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft, von FRANK K. CAMERON und ATHERTON SEIDELL. (*Journ. Phys. Chem.* **6,** 50—56.)

Gesättigte Lösungen von Calciumkarbonat bei Gegenwart von Chlornatrium, Natriumsulfat und Calciumsulfat enthalten beim Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft kein normales Karbonat. Steigender Natriumchloridgehalt bewirkt bis zu einem Maximum steigende Löslichkeit, Natriumsulfat steigert die Löslichkeit stetig, ohne daſs ein Maximum auftritt, Calciumsulfat endlich vermindert, wie zu erwarten, die Löslichkeit des Calciumkarbonats. *A. Thiel.*

Über die Arsenide der alkalischen Erden, von PAUL LEBEAU. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **25,** 470—83.)

Calciumarsenid Ca_3As_2 entsteht bei der Einwirkung von metallischem Calcium auf flüssigen Arsenwasserstoff und von Calciumammonium auf gasförmigen Arsenwasserstoff. Die analogen Verbindungen des Strontiums und Baryums sind ihm sehr ähnlich. Ihre Reaktionsfähigkeit wächst mit dem Molekulargewicht. *A. Thiel.*

Über die Bildung von Calciumkarbonat unter verschiedenen Bedingungen, von H. B. STOCKS. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21,** 527—31.)

Einwirkung von Wasserstoff auf Strontiumamalgam, von GUNTZ. (*Compt. rend.* **134,** 838—40.)

Das aus Strontiumamalgam und Wasserstoff beim Erhitzen entstehende Hydrür SrH_2 zerfällt bei hohen Temperaturen (gegen 1000°) merklich in seine Komponenten und kann deshalb zur Darstellung von Strontium dienen. *A. Thiel.*

Die Löslichkeit von Baryumsulfat in Ferrichlorid, Aluminiumchlorid und Magnesiumchlorid, von G. S. FRAPS. (*Amer. Chem. Journ.* **27,** 288—91.)

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in den Chloriden des dreiwertigen Eisens und Aluminiums (wahrscheinlich auch des Chroms. — Ref.) ist weit gröſser, als in Magnesiumchloridlösung.

Der Grund dürfte bei den beiden ersten Salzen in der Bildung komplexer, schwefelsäurehaltiger Anionen zu suchen sein. (Ref.) *A. Thiel.*

Fabrikation von Baryumoxyd und Baryumsuperoxyd, von R. HEINZ. (*Chem. News* **85,** 206—7.)

Das neue Gas aus Radium, von E. RUTHERFORD und H. T. BROOKS. (*Transact. of the Royal Soc. of Canada* [2] **7,** 21; *Chem. News* **85,** 196—97.)

Über radioaktive Stoffe, von K. A. Hofmann; **I. Über radioaktives Blei,** in Gemeinschaft mit V. Wölfl. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 1453—57.)

Das durch langsame Abscheidung aus Thiosulfatlösung und radioaktiver Bleilösung gewonnene Bleisulfid ist sehr stark radioaktiv und erlangt diese Eigenschaft, wenn sie verloren ging, bei längerer Ruhe stets wieder. *A. Thiel.*

Über einen Typus der Berylliumverbindungen, von H. Lacombe. (*Compt. rend.* **134,** 772—74.)

Mit einigen Fettsäuren bildet Beryllium basische Salze der Formel B_4OA_6, worin A den Säurerest darstellt. Alle diese Salze sind flüchtig, das Formiat am leichtesten, die höheren Homologen weniger leicht. In Wasser lösen sie sich nur wenig in der Kälte, in der Hitze nur unter Zersetzung. *A. Thiel.*

Über das Verhalten des Chlormagnesiums im Flufswasser, von H. Erdmann. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 449—55.)

Über die Ferrocyanide des Kadmiums, von Edmund H. Miller. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 226—34.)

Überschüssiges Ferrocyankalium fällt aus allen Kadmiumlösungen stets ein Salz der Zusammensetzung $K_2CdFe(CN)_6$. Ist das Kadmiumsalz im Überschufs vorhanden, so werden, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung gefällt wird, Salzgemische von sehr verschiedener Zusammensetzung, die zwischen dem obengenannten und dem Salze $Cd_2Fe(CN)_6$ liegen, erhalten. Letztere Verbindung wird aus den anderen durch Behandeln mit Ammoniak gebildet. *A. Thiel.*

Über die Legierungen des Kadmiums mit Baryum und Calcium, von Henri Gautier. (*Compt. rend.* **134,** 1054—56.)

Die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride. Ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen, von T. W. Richards und E. H. Archibald. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40,** 385—98.)

Kalomel bildet beim Behandeln mit Chloriden Mercurichlorid und Quecksilber. Diese Auflösung des Mercurochlorids beruht wahrscheinlich auf der Bildung des komplexen Anions $HgCl_4''$. *A. Thiel.*

Dimercuriammoniumnitrit und seine Halogenderivate, von P. C. Ray, (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 85—86.)

Über die beim Rösten silberhaltiger Zinkblenden eintretenden Verluste an Edelmetall, von C. Sander. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 353—54.)

Die Zusammensetzung des kanariengelben Silberarsenits, von J. ALFRED WANKLYN. (*Chem. News* **85**, 181.)

Durch Einleiten von Arsenwasserstoff in Silbernitratlösung entsteht das Salz Ag_3AsO_3. *A. Thiel.*

Natürliches Vorkommen von Goldtellurid, von VICTOR LENHER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 355—60.)

Das chemische Verhalten der natürlichen Goldtelluride macht es sehr wahrscheinlich, daſs es sich nicht um chemische Verbindungen, sondern Legierungen handelt. *A. Thiel.*

Über einige Thalli-Cäsiumdoppelsulfate, von JAMES LOCKE. (*Amer. Chem. Journ.* **27**, 280—84.)

Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen, von RICHARD JOS. MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1319.)

Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin und Platiniridiumanoden bei der Salzsäureelektrolyse, von F. BRAN. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 197—201.)

Infolge der nur langsamen Verminderung der Säurekonzentration an der Anode werden bei kleineren Stromdichten Platinanoden stärker angegriffen, als bei gröſseren. Im letzteren Falle werden die Kathoden jedoch rascher zerstört. Platiniridium übertrifft Platin an Widerstandsfähigkeit. *A. Thiel.*

Über Derivate der Überborsäure, von G. PETRENKO. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 37—42.)

Beim Behandeln von Boraten bezw. Fluorboraten des Kaliums und Ammoniums mit Hydroperoxyd werden Salze erhalten, welche sich von den Säuren HBO_3 und HBO_4 bezw. den entsprechenden Fluorsäuren ableiten. *A. Thiel.*

Über die Verbindungen der Tonerde mit Chromsesquioxyd, von DUBOIN. (*Compt. rend.* **134**, 840—42.)

Durch heftiges Glühen von Aluminiumoxyd mit Chromoxyd vereinigen sich die Komponenten teilweise zu einem Chromsalze, das sich in seiner Farbe den natürlichen Rubinen sehr nähern kann. Letztere werden als Chromialuminate aufgefaſst. *A. Thiel.*

Die Legierungen des Aluminiums, von WILLIAM CAMPBELL und JOHN A. MATHEWS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 253—66.)

Studien zur Zulkowskischen Theorie über Glas und hydraulische Bindemittel, von ARTHUR GLAESSNER. (*Chem. Ind.* **25**, 186—91.)

Cerium oxalicum medicinale als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceritelemente, von C. R. BÖHM. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 372—80.)

Cerium oxalicum medicinale, von C. R. Böhm. (*Pharm. Ztg.* **47,** 297—98.)

Über ein Ceriumoxycarbid, von Jean Sterba. (*Compt. rend.* **134,** 1056—59.)

Beim Erhitzen von Ceroxyd mit ungenügenden Mengen Kohlenstoff im elektrischen Ofen entsteht die Verbindung $CeC_2 . 2CeO_2$ in deutlichen Krystallen. *A. Thiel.*

Glucose und Ceriumcarbonate. Über einen neuen Oxydationsmechanismus, von André Job. (*Compt. rend.* **134,** 1052—54.)

Cerosalze gehen in schwach alkalischer Lösung bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft direkt teilweise in Peroxydsalze über, während Cerisalze unverändert bleiben. Glucose begünstigt deshalb durch die Reduktion von Ceri- zu Cerosalzen die weitere Oxydation der Ceroverbindungen. *A. Thiel.*

Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden der Ytteriumgruppe. I., von L. M. Dennis und Benton Dales. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 400—35.)

Über eine eigentümliche Reaktion bei Stahl und Eisen, von V. v. Cordier. (*Monatsh. Chem.* **23,** 217—23.)

Eisen, das gleichzeitig Kohlenstoff und Stickstoff enthält, gibt beim Auflösen in Säuren und Fällen mit Ammoniak einen organischen Körper, der als Äthylcarbylamin erkannt wurde. *A. Thiel.*

Über die Verbindungen des Eisens mit Silicium, von Paul Lebeau. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26,** 5—31.)

Schmelzpunktsbestimmung von Mangan, von W. C. Heraeus. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 185—87.)

Mit Hilfe eines elektrischen Widerstandsofens wurde der Schmelzpunkt von Mangan in einer Wasserstoffatmosphäre zu 1245° bestimmt. *A. Thiel.*

Untersuchungen über die Wolframoxyde, von E. T. Allen und V. H. Gottschalk. (*Amer. Chem. Journ.* **27,** 328—40.)

Eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans, von Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold. (*Chem. News* **85,** 177—78; 186—88.)

Kritisches über Atomgewichtsbestimmungen am Uran und die ersten eigenen Versuche. *A. Thiel.*

Eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans, von Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold. (*Chem. News* **85,** 207—9.)

Darstellung und Analyse von reinem Uranobromid. *A. Thiel.*

Eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans, von THEODORE WILLIAM RICHARDS und BENJAMIN SHORES MERIGOLD. (*Chem. News* **85**, 222—24.)

Genaue Analyse von Uranobromid. *A. Thiel.*

Eine neue Bestimmung des Atomgewichts von Uran, von THEODORE WILLIAM RICHARDS und BENJAMIN SHORES MERIGOLD. (*Chem. News* **85**, 229—30.)

Aus der Analyse des Uranobromids ergab sich das Atomgewicht des Urans zwischen 238.515 und 238.545. *A. Thiel.*

Über das Atomgewicht des Urans. Antwort an G. Hinrichs, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 260—61.)

Studium des Urano- und Uranisulfats, von OECHSNER DE CONINCK. (*Bull. Acad. roy. Belgique* **1902**, 161—63.)

Analytische Chemie.

Analytische Chemie und die Phasenregel, von WILDER D. BANKROFT. (*The Journ. of Physical. Chem.* **6**, 106—17.)

Sehr mit Recht betont der Verfasser, daſs die analytische Chemie noch mehr, als bisher geschehen, sich die Errungenschaften der physikalischen Chemie zu eigen machen, andererseits die physikalische Chemie aus den Präzisionsmethoden der analytischen Nutzen ziehen solle. — Wie fruchtbringend ein derartiger Kontakt sein kann, ist bereits aus zahlreichen Beispielen zur Genüge hervorgegangen.

Leider wird es gerade in der analytischen Praxis schwer sein, an Stelle der altgewohnten Methoden solche „Kontaktprodukte" einzuführen. Der praktische Analytiker, dem die analytische Chemie einen groſsen Teil ihres Tatsachenschatzes verdankt, ist im allgemeinen auf Zeitersparnis angewiesen und wird daher den mit einem Methodenwechsel verbundenen Verlust an Zeit und die Aufgabe der erworbenen Erfahrung und langjährigen Übung in seinen bisherigen Methoden scheuen. (Ref.) *A. Thiel.*

Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse, von C. GLÜCKSMANN. (*Zeitschr. Österr. Apoth.-V.* **40**, 390—93.)

Bei Anwendung der Äther-Schüttelmethode gibt Jodeosin sehr scharfe Umschläge. Da es auf Borsäure gar nicht reagiert, läſst es sich sehr gut zur Bestimmung des Borax in der Borsäure des Handels verwenden. *A. Thiel.*

Die Haltbarkeit und Aufbewahrung der maſsanalytischen Lösungen für Jodometrie, von OTTO SCHMATOLLA. (*Apoth. Ztg.* **17**, 248.)

Das Verdampfen von Jod aus Jodlösungen kann sehr vermindert werden, wenn dafür gesorgt wird, daſs die Innenwand der Flaschen nicht mehr benetzt wird, als nötig. *A. Thiel.*

Über die Haltbarkeit von Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat als Titersubstanzen, von DUPRÉ JUN. und A. VON KUPFFER, (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 352—53.)

Beide Salze sind für die Mafsanalyse wenig geeignet. *A. Thiel.*

Über die indirekte Bestimmung von Alkalien in Wässern, von W. W. FISCHER. (*The Analyst* **27**, 137—39.)

Fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode, von S. YOUNG und E. C. FORTEY. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 106—7.)

Platinelektroden für die Elektrolyse, von MAX KRAUSE. (*Chem. Ztg.* **26**, 356.)

Der Verfasser empfiehlt aufgeschnittene Mantelelektroden wegen ihrer bequemeren Handhabung. —

Als rationellste Form der Kathode hat sich auf Grund mannigfacher Erfahrungen die Drahtnetzelektrode aus Platin erwiesen, wie sie z. B. von HERAEUS geliefert wird. Das Prinzip dieser Netzelektrode, das fälschlich meist CL. WINKLER zugeschrieben wird, ist bereits seit einer Reihe von Jahren bekannt und bewährt. *A. Thiel.*

Über die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd, von TARBOURIECH. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **14**, 422—27.)

Über eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure, von WOLF MÜLLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1587—89.)

Beim Versetzen von Schwefelsäure- oder Sulfatlösungen mit einer Lösung von Benzidinchlorhydrat fällt das schwerlösliche Benzidinsulfat aus. Nach dem Abfiltrieren vom Niederschlage wird das weitgehend hydrolytisch gespaltene überschüssige Benzidinsalz mit Natronlauge und Phenolphtaleïn zurücktitriert. *A. Thiel.*

Über die Brucinreaktion auf salpetrige und Salpetersäure, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 241—42.)

Zur Analyse des Natriumnitrits, von R. GNEHM. (*Zeitschr. Farben- u. Textilchemie* 1, 230—31.)

Zur Analyse des Natriumnitrits, von G. LUNGE. (*Zeitschr. Farben- u. Textilchemie* 1, 231.)

Zur Methodik der Kjeldahlbestimmung, von CARL NEUBERG. (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.* **2**, 214—15.)

Über die gewichtsanalytische Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs, von A. LIDOFF. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 42—51.)

Schnelle Phosphorbestimmung, von KARL RAMORINO. (*Stahl und Eisen* **22**, 386.)

Notiz über die freie Säure in Superphosphaten, von J. OSTERSETZER. (*Chem. News* **85**, 195—96.)

Notiz: Reinschs Arsenprobe, von EDGAR B KENRICK. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 276.)

Beitrag zur Untersuchung einer Legierung von Antimon, Zinn und Kupfer, welche Eisen und Blei enthält, von PONTIO. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7,** 163—64.)

Über die Elektrolyse des Brechweinsteins, von FRANZ v. HEMMELMAYR. (*Monatsh. Chem.* **28,** 262—68.)

Das aus Lösungen von Brechweinstein abgeschiedene pulverförmige Antimon enthält stets Spuren von Oxyd beigemischt. *A. Thiel.*

Elektrolytische Bestimmung von Vanadium, von P. TRUCHOT. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7,** 165—67.)

Vanadate geben bei der Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung an der Kathode einen festhaftenden Hydroxydniederschlag. *A. Thiel.*

Nachweis kleiner Mengen von Vanadium und Trennung von Vanadium und Molybdän, von P. TRUCHOT. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7,** 167—68.)

Über die Bestimmung von Kohlenstoff bei Gegenwart von Osmium, von G. v. KNORRE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 393—95.)

Häufige Irrtümer bei der Bestimmung von Kieselsäure, von W. F. HILLEBRAND. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 362—74.)

Bestimmung des Titans, von GEO. B. WATERHOUSE. (*Chem. News* **85,** 198—99.)

Über die Thoriumbestimmung im Monazitsande, von E. BENZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 297—308.)

Die Bestimmung von Lithium im Lepidolith, von W. J. SCHIEFFELIN und W. R. LAMAR. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 392—95.)

Über die Bestimmung des Calciums als Oxalat, von PAGIREFF. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34,** 195—99.)

Durch Versetzen der neutralen Calciumlösung mit Oxalsäure, dann mit Ammoniak in geringem Überschufs, und darauffolgendes Erhitzen bis zur Entfernung des letzteren werden grobkörnige Niederschläge erhalten, die nach 4 Stunden zu filtrieren sind. —

Beim langsamen Zutropfen von Ammoniumoxalat zu einer schwach essigsauren Calciumlösung in der Siedehitze und nachträglichem tropfenweisem Zusatze überschüssigen Ammoniaks, immer unter kräftigem Rühren, werden Niederschläge erhalten, die sich sofort durch ein gewöhnliches Filter absolut klar filtrieren lassen. (Ref.) *A. Thiel.*

Über die mikrochemischen Reaktionen des Magnesiums und dessen Nachweis als mellithsaure Ammoniakmagnesia, von M. EMM. POZZI-ESCOT. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7,** 126—28.)

Nachweis von Magnesia im Kalkniederschlag bei der Fällung mit Ammoniumoxalat, von H. Täubner. (*Chem. Ztg.* **26**, 246.)

Über die volumetrische Bestimmung des Zinks, von Eugen Prothière. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **15**, 419—22.)

Der Verfasser setzt bei der Schaffnerschen Zinktitration an Stelle von Bleiacetatpapier, welches auch von Schwefelzinkteilchen verfärbt wird, Brechweinsteinpapier, das nur auf freies Natriumsulfid reagiert. —

In der Technik hat man dem hier erwähnten Übelstande längst durch Verwendung von Bleiweifspapieren abgeholfen. (— Ref.) *A. Thiel.*

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Eisen, von H. Koch. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 105—7.)

Analyse von industriellem Kupfer, von P. Truchot. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 180.)

Die Bestimmung von Kupfer durch Aluminiumfolie, von George E. Perkins. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 478.)

Elektrolytische Abscheidung von Blei aus phosphorsaurer Lösung, von A. F. Linn. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 435—39.)

Aus saurer Phosphatlösung läfst sich Blei in kleinen Mengen in praktisch brauchbarer Form quantitativ mit 3 Volt Spannung abscheiden. *A. Thiel.*

Die volumetrische Bestimmung von Tonerde und von freier und gebundener Schwefelsäure in Alaunen, von Alfred H. White. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 457—66.)

Studien über die mafsanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduktion von Eisenoxydverbindungen, von Wilhelm Heinrich Gintl. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 398—402; 424—34.)

Die elegante neue Methode der Reduktion von Ferrisalzen beruht auf der Anwendung von Palladiumwasserstoff in Form einer elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladiumspirale. Ein grofser Vorzug der Methode gegenüber den sonst üblichen ist die Nichtverwendung irgend eines fremden, löslichen Metalles. *A. Thiel.*

Bestimmung von Mangan im Eisen, von William A. Noyes und G. Harry Clay. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 243—45.)

Aus der oxydierten und neutralisierten Lösung wird das Eisen durch Zinkoxyd entfernt, im Filtrate das Mangan als Super(hydr)oxyd gefällt und mafsanalytisch in bekannter Weise bestimmt. *A. Thiel.*

Notiz über die Bestimmung von Molybdän im Stahl, von George Auchy. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 273—75.)

Apparate und Hilfsmittel.

Ein Trockenschrank mit Luftdurchströmung, von W. GALLENKAMP. (*Chem. Ztg.* **26**, 249.)

Ein Wasserdampftrockenschrank ist so eingerichtet, daſs der entstehende Wasserdampf beim Ausströmen unter einem gewissen Überdruck eine Saugwirkung ausübt und so einen Wechsel der Luft des Trockenschrankes bewirkt.

Im Betriebe würde billiger, als diese sonst recht hübsche Neuerung, ein einfacher Wasserdampftrockenschrank in Verbindung mit einer schwach saugenden Wasserstrahlluftpumpe sein. *A. Thiel.*

Eine neue Zwischenvorlage für Vakuumdestillationen, von BR. MOLLE. (*Chem. Ztg.* **26**, 249—50.)

Gasvolumetrische Schul- und Vorlesungsversuche, von P. RISCHBIETH. (*Zeitschr. phys. chem. Unterr.* **15**, 74—85.)

Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung, von L. L. DE KONINCK. (*Chem. Ztg.* **26**, 204.)

Über einen Apparat zur elektrischen Heizung, von GUNTZ. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 153—58.)

Als Einbettungsmittel für Heizdrähte aus Platin wird mit groſsem Vorteil eine Mischung von Magnesia und Tonerde verwandt, da diese auch bei höheren Temperaturen (über 1800°) das Platin nicht angreift, wie manche der bisher üblichen Isoliermittel, z. B. schmelzbares Email.

A. Thiel.

Thermostaten und Thermoregulatoren, von WILLIAM C. GEER. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 85—105.)

Eine Zusammenstellung der gebräuchlichen Thermostaten- und Regulatorentypen und Beschreibung eines elektrisch angeheizten Thermostaten, der Konstanz bis auf 0.005° ermöglicht. *A. Thiel.*

Ein auf ein tausendstel Grad genauer Thermostat, von W. P. BRADLAY und A. W. BROWNE. (*The Journ. of Phys. Chem.* **6**, 118—35.)

Zur Erreichung einer so auſserordentlichen Konstanz wurde für besonders sorgfältige Mischung der Thermostatenflüssigkeit und gute Isolation gesorgt. Die Anheizung geschah durch wärmeres Wasser von einer auf 0.05° konstanten Temperatur, dessen Zufluſs sehr genau reguliert wurde.

A. Thiel.

Modifikation eines Thermoregulators, von T. S. PATTERSON. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 456—57.)

Anstatt der direkten Absperrung der Gaszufuhr durch Quecksilber wird dazu eine Kautschukmembran benutzt, deren Wölbung durch die Ausdehnung des Thermoregulatoreninhaltes vermehrt wird. —

Sehr zweckmäfsig wäre anstatt der etwas rohen Einstellung die Anbringung einer Stellschraube zur Feineinstellung. (Ref.) *A. Thiel.*

Elektrisch geheizte Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen, von W. C. HERAEUS. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 201—3.)

Zum Anheizen an Stelle des Röhrenofens dient an Stelle des früher verwendeten Platinfolie von 0.007 mm Stärke. —

Infolge ihrer grofsen Vorzüge, die in der denkbar höchsten Bequemlichkeit und Einfachheit der Handhabung, der raschen Erreichung und sehr befriedigenden Konstanz von Temperaturen bis zu 1700° bestehen, haben sich diese Öfen aufs beste eingeführt und sind zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für genaue pyrochemische Untersuchungen geworden. (Ref.) *A. Thiel.*

Über eine neue Darstellungsmethode für Sauerstoff, von GEORGE F. JAUBERT. (*Compt. rend.* **134**, 778—79.)

Durch Einwirkung von Wasser auf Alkaliperoxyde in Gegenwart von Permanganat, Hypochlorit oder etwas Kupfer- bezw. Nickelsalz läfst sich, z. B. im KIPPschen Apparate, Sauerstoff in reinem Zustande entwickeln. *A. Thiel.*

Eine Vervollkommnung des Kippschen Apparates, von F. HENZ. *Chem. Ztg.* **26**, 386.)

Ein neuer Typus von Apparaten zum Waschen und Trocknen von Gasen, von W. TISCHTSCHENKO. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 67—69.)

Neuer Kühlapparat zur Darstellung der Sulfomonopersäure (Caroschen Reagenz), von CZERKIS. (*Chem. Ztg.* **26**, 310.)

Vorlagen für fraktionierte Destillation, von M. H. PALOMAA. (*Chem. Ztg.* **26**, 337.)

Chlorabsorptionsapparat, von PAULMANN. (*Pharm. Ztg.* **47**, 299.)

Neuer Extraktionsapparat, von SIEBERT und KÜHN. (*Pharm. Ztg.* **47**, 299.)

Verbesserter Trichter zum Absaugen von Niederschlägen, von F. KATZ. (*Chem. Ztg.* **26**, 356.)

Borsäure, Fluorkalium und Flufssäure.

Nach Versuchen von R. ABEGG, C. J. J. FOX und W. HERZ.

Mitgeteilt von R. ABEGG und W. HERZ.

Borsäure und Fluorkalium.

Setzt man zu einer neutralen KF-Lösung Borsäure, so erhält die Flüssigkeit basische Reaktion. Es lag nahe, anzunehmen, dafs die Reaktion sich nach der Gleichung:

$$4F' + B(OH)_3 \rightleftarrows BF_4' + 3OH'$$

oder unter Berücksichtigung der Boratbildung

$$4F' + 4B(OH)_3 \rightleftarrows BF_4' + 3BO_2' + 6H_2O \qquad (1)$$

abspiele, wobei die Hydrolyse des entstehenden Borats für die basische Reaktion der Lösung verantwortlich wäre. Das Massenwirkungsgesetz erfordert für diese Reaktionsgleichung (1) die Gültigkeit der Beziehung:

$$\frac{(F')^4(H_3BO_3)^4}{(BF_4')(BO_2')^3} = \text{Konst.} \qquad (2)$$

Die Untersuchung dieses Gleichgewichts erfordert also die Feststellung der Konzentrationen der vier Ionengattungen in Gleichung (2).

Geht man von einer Lösung der Konzentration c von KF aus, und fügt variierende Mengen H_3BO_3 hinzu, so kann man durch Ausschütteln dieser Lösung mit Amylalkohol ein Verteilungsgleichgewicht erzielen. Da in den Amylalkohol, wie festgestellt wurde, lediglich H_3BO_3 und kein Alkalisalz übertritt, so ist die Konzentration a von H_3BO_3 im Alkohol ein proportionales Mafs für

die in der wässerigen KF-haltigen Schicht vorhandene Konzentration unverbundener H_3BO_3. Diese Konzentrationen selbst lassen sich feststellen durch Ermittelung des Verteilungskoëffizienten von H_3BO_3 zwischen Amylalkohol und Wasser. Die im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Konzentrationen von H_3BO_3 konnten in beiden Phasen bequem durch Titration mit Alkali unter Zusatz von Mannit in bekannter Weise bestimmt werden. In dieser Weise erhielt Herr Fox folgende Tabelle:

Tabelle 1.

(Fox) Verteilungskoëffizient von H_3BO_3 bei 25°
(Konzentrationen in Millimol.

Wasser nach Verteilung w	Amylalk. nach Verteilung a	Verteilungskoëff. Wasser: Amylalk.
265.8	76.6	3.47
196.5	59.5	3.30
159.6	47.5	3.36
126	37.1	3.40
87.9	33.2	3.32
75.2	22.7	3.31
64.6	19.76	3.27
		Mittel: 3.35 = h

Es ist hiernach die Konzentration der freien H_3BO_3 in der wässerigen Schicht (auch bei Gegenwart von KF) 3.35 mal so grofs als in dem mit ihr im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Amylalkohol.

Bei Gegenwart von KF im Wasser ergeben die H_3BO_3-Titrationen beider Schichten, dafs im Wasser mehr als 3.35 mal so viel H_3BO_3 als im Amylalkohol vorhanden ist. Dieser Überschufs repräsentiert also die mit KF in Reaktion getretene Menge, und seine Titrierbarkeit beweist die Umkehrbarkeit dieser Reaktion.

Die Konzentrationen der im Gleichgewicht befindlichen Molekelgattungen lassen sich nun unter Voraussetzung der Reaktionsgleichung (1) folgendermafsen aus der ursprünglichen KF-Konzentration c, der im Amylalkohol gefundenen H_3BO_3-Konzentration a und der im Wasser gefundenen Konzentration w der gesamten H_3BO_3 ermitteln:

$$\text{Freie } H_3BO_3 = ha = 3.35a$$
$$\text{gebundene } H_3BO_3 = w - ha, \text{ d. h. } 3BO_2' + BF_4'$$

gebundenes F′ $= 4 \cdot \frac{w - h\,a}{4} = w - h\,a$

freies F′ $= c - (w - h\,a)$

BO_2' $= {}^3/_4 (w - h\,a) = {}^3/_4$ der gebundenen H_3BO_3

BF_4' $= {}^1/_4 (w - h\,a) = {}^1/_4$ des gebundenen F′.

Die Gleichgewichtskonstante (2) würde also lauten:

$$\frac{(c - w + h\,a)^4 \cdot (h\,a)^4}{\frac{w - h\,a}{4} \cdot \left(\frac{3(w - h\,a)}{4}\right)^3} = \text{Konst.}$$

Unter Übernahme der konstanten Zahlenfaktoren in die Konstante k' erhält man:

$$\frac{(c - w + h\,a)\,h\,a}{w - h\,a} = \sqrt[4]{k'} = \text{Konst.}$$

Die Ergebnisse der von Herrn Fox angestellten Versuche enthält folgende Tabelle:

Tabelle 2.
(Fox) Verteilungsversuche mit KF.

Vers.-Nr.	c	a	w	$h\,a$	$w - h\,a$	$c - \frac{1}{2}(w - h\,a)$	k
1.	500	14.3	71.2	47.9	23.3	488.3	219
2.	500	19.2	99.2	64.3	34.8	482.5	239
3.	500	25.8	144.2	84.8	59.4	470.3	238
4.	500	114.3	979	383	596	200.5	222
5.	250	30.1	144.5	100.9	43.6	228.2	231
6.	250	37	194.8	124	70.8	214.6	216
7.	250	56.8	321.5	190.5	131	184.5	226
8.	250	108	652	362	290	105	218
9.	125	39	170.5	130.7	39.8	105.1	213
10.	125	47.2	214	158.3	55.7	97.2	209
11.	125	52.8	240.5	177	63.5	93.3	214
12.	125	96	442	322	120	65	237
13.	62.5	30.4	111.2	101.8	9.4	57.8	253
14.	62.5	39.4	151.8	132.1	19.7	52.6	216
15.	62.5	65 (68?)	272.8	217.8	55 (45?)	34.8	174 (206?)
16.	62.5	90	362.2	301.6	60.6	32.2	220

Mittel: 223 = k

Man braucht nur die Versuche Nr. 4 und 8 zu betrachten, um zu sehen, dafs die angenommene Reaktionsgleichung nicht zutrifft;

denn in diesen beiden Fällen wird $w-ha$, d. h. die gebundene F'-Menge gröſser als die überhaupt vorhandene Anfangskonzentration c. Die sich wirklich abspielende Reaktion muſs daher pro Mol gebundener Borsäure, die durch die Gröſse $(w-ha)$ unter allen Umständen repräsentiert wird, weniger als 4 Mol F' verbrauchen.

Es zeigt sich nun, daſs der Ausdruck:

$$\frac{[c-{}^1/_2(w-ha)](ha)^2}{w-ha} = k^2 \quad (3)$$

konstant ist. Die Wurzel aus diesem Ausdruck ist in der Tabelle unter k angegeben. Die Konstanz könnte, namentlich da es sich um eine Wurzel handelt, vielleicht nicht ganz befriedigend erscheinen, doch ist sie es, wenn man bedenkt, daſs namentlich die Titration a von H_3BO_3 im Amylalkohol nicht besonders genau ist, und ihr Versuchsfehler mit dem Verteilungkoëffizienten multipliziert, also mehr als verdreifacht in die Rechnung eingeht, die zudem nur die Differenzen dieser Gröſsen als Faktoren enthält. Andererseits umfaſst die Beziehung ein auſserordentlich groſses Konzentrationsintervall aller in Betracht kommenden Stoffe.

Übersetzen wir nun die Gleichung (3) in chemische Formeln: $w-ha$ ist wiederum die Konzentration der gebundenen Borsäure, ha ist natürlich die der freien Borsäure, und $c-{}^1/_2(w-ha)$ ist diejenige des freigebliebenen F'.

Die Gleichheit der Potenz von $(w-ha)$ einerseits und $[c-{}^1/_2(w-ha)]$ andererseits ergibt, daſs die Anzahl Molekeln des Reaktionsproduktes übereinstimmt mit der Molekelzahl der in Reaktion tretenden F'-Ionen, und die Potenz von (ha) beweist, daſs doppelt so viel H_3BO_3 wie F' reagieren.

Die einfachste dementsprechende Formel wäre:

$$F' + 2H_3BO_3 \rightleftarrows [B_2O_3.F]' + 3H_2O \quad (4)$$

(das H_2O kommt als Reaktionsprodukt wegen seiner konstanten aktiven Masse natürlich nicht in Betracht). Die Annahme des komplexen Anions $[B_2O_3.F]'$ könnte insofern Bedenken erregen, als die eingangs erwähnte basische Reaktion hier verlangen würde, daſs die Säure $H{\cdot}B_2O_3F'$ erheblich stärker hydrolysierbar, also schwächer als H_2F_2 sein müſste. Wir werden weiterhin sehen, daſs sich diese Annahme durch Untersuchung der Reaktion zwischen H_2F_2 und H_3BO_3 nicht beweisen, allerdings auch nicht widerlegen läſst.

Andere Möglichkeiten, die sich mit (3) vertragen, könnte man durch Multiplikation der Gleichung (4) mit einer ganzen Zahl erhalten: In allen solchen Fällen würde man aber mehr H_3BO_3 auf der linken Seite bekommen, als man auf der rechten Seite in Gestalt von BO_2'-Ionen und Borfluorkomplexen unterbringen kann, da gleichzeitig die beiden Bedingungen erfüllt sein müssen: 1. Anzahl Mol BO_2' + Mol Komplex = Mol F', und 2. Verhältnis B:F im Komplex = 2:1.

Schliefslich könnte man daran denken, dafs die Fluor-Ionen nach der Formel F_2'' reagieren; aber auch diese Möglichkeit schliefst sich durch die ebengenannten Bedingungen aus. Wir müssen also die Gleichung (4) einstweilen akzeptieren.

Eine Prüfung dieser Schlüsse wurde durch Gefrierpunktsmessungen (Abegg) gewonnen:

Zunächst ergaben reine KF-Lösungen (n = Normalität, Δ = Gefrierpunktsdepression):

Tabelle 3.
(Abegg) Gefrierpunkte von KF-Lösungen.

n	Δ_{KF}	Δ/n	$\Delta/1.85\,n = i$
0.93	3.164°	3.40	1.84
0.506	1.67	3.30	1.78
0.465	1.565	3.36	1.82
0.253	0.86	3.40	1.84
0.233	0.796	3.41	1.845
0.126	0.436	3.46	1.87

Hieraus folgt zunächst, dafs KF in K˙ + F', nicht aber etwa in 2K˙ + F_2'' dissoziiert, und dafs man zwischen 1 und 0.1 n die Depressionen annähernd durch $3.40\,n^0$ darstellen kann.

Nunmehr wurden KF-Lösungen mit Zusatz von H_3BO_3 untersucht (Abegg):

Tabelle 4.
(Abegg) Gefrierpunkte von KF + H_3BO_3-Lösungen.

KF n + H_3BO_3 n	Δ	$\Delta - \Delta_{KF}$	$\frac{\Delta - \Delta_{KF}}{1.85}$	$h\,a$	Differenz in ° Depression
0.506 + 0.502	1.97°	0.301°	0.163	0.204	−0.07°
0.253 + 0.251	1.164	0.304	0.164	0.152	+0.02
0.126 + 0.125	0.649	0.213	0.115	0.100	+0.02

Zieht man von den beobachteten Depressionen Δ die für die entsprechenden reinen KF-Lösungen oben gefundenen Werte Δ_{KF} ab, so erhält man in der Differenz $\Delta - \Delta_{KF}$ den Depressionseffekt der in dem Gemisch freigebliebenen H_3BO_3[1] und durch Division mit 1.85° ihre molekulare Konzentration. Diese kann man andererseits aus den Zahlen *ha* der Foxschen Tabelle 2 entnehmen, was durch graphische Interpolation leicht ausführbar ist und zu den unter *ha* angegebenen Zahlen führt.

Die Übereinstimmung der beiden vorletzten Kolumnen scheint nicht sehr gut, aber immerhin ausreichend, wenn man die ziemlich geringen Gefrierpunktsdifferenzen, denen sie entsprechen, in der letzten Kolumne betrachtet. Die in der konzentriertesten Lösung beobachtete gröſste Differenz ist übrigens vielleicht dadurch zu erklären, daſs das Komplexsalz etwas schwächer als KF dissoziiert ist, was im Einklang mit der obigen Folgerung steht, daſs die Komplexsäure schwächer als H_2F_2 sein muſs. In den verdünnteren Lösungen kann dann möglicherweise die Hydrolyse im beobachteten Sinne auf die Depressionswerte einwirken.

Der Effekt von H_3BO_3 auf die Leitfähigkeit von KF-Lösungen, der nach dem Vorhergehenden zwar keine wesentlichen Aufschlüsse versprach, wurde mit folgendem Resultat bestimmt (Abegg):

Tabelle 5.
(Abegg) Leitfähigkeiten bei 25° von KF und KF + H_3BO_3.

KF *n*	H_3BO_3 *n*	$\varkappa$	Δ
0.93	—	0.0816	0.0877
0.465	—	0.0420	0.0903
0.465	0.492	0.0381	0.0819
0.506	0.502	0.0407	0.0805

Aus den Zahlen von Tabelle 2 (Fox) läſst sich interpolieren, daſs für die ca. 0.5 *n* KF-Lösung bei Zusatz von ca. 0.5 *n* H_3BO_3 ziemlich genau 0.3 *n* H_3BO_3 gebunden werden. Danach bestehen die beiden Mischungen zu annähernd $^3/_5$ aus Komplexsalz, während ungefähr $^2/_5$ unverändertes KF geblieben ist. Der Rückgang der

[1] Da nach S. 132 die molekulare Konzentration des entstandenen Komplexes gleich der des verschwundenen Fluorids ist, die beide in bezug auf Gefrierpunktsdepression also gleichwertig sind.

Leitfähigkeit, der etwa 10% beträgt, kann sowohl einem Dissoziationsrückgang, wie einer geringeren Beweglichkeit des Komplex-Ions gegenüber dem F'-Ion entstammen. Wäre der letztere Einfluſs allein wirksam, so müſste die Beweglichkeit des Komplex-Ions ungefähr um 0.015 kleiner sein als die des F', welche nach KOHLRAUSCH und HOLBORN[1] bei ∞ Verdünnung ca. 0.045 beträgt. Man würde so auf eine der kleinsten bekannten Beweglichkeiten kommen. Es erscheint aber wahrscheinlicher, daſs der bereits mehrfach indizierte Dissoziationsrückgang die Hauptrolle spielt.

Borsäure und Fluorwasserstoffsäure.

Die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen H_3BO_3 und H_2F_2 versprach nach den vorliegenden Erfahrungen viel deutlichere Aufschlüsse, da bekanntlich Säuren in ihren Dissoziationsgraden viel stärker variieren als ihre Salze. Infolgedessen wurden zunächst Leitfähigkeiten (Fox, ABEGG) und Gefrierpunkte (ABEGG) gemessen.

Für reine H_2F_2, die in wachsüberzogenen Gefäſsen mit Pt-Elektroden bestimmt wurde, fand Herr Fox in guter Übereinstimmung mit OSTWALD:[2]

Tabelle 6.

(Fox) Leitfähigkeit von HF und HF + H_3BO_3.

v_{HF} =	2.51	5.02	10.04	20.08	40.16	160.64	642.54	1285
$10^3 \cdot \varkappa$ =	9.86	6.16	3.808	2.710	1.690	0.749	0.295	0.183
$10^3 \cdot \varkappa\, v = \Lambda$ =	24.8	31.2	38.2	54.3	68	120.3	189	239

Zum Vergleich hiermit wurden Fluſssäurelösungen mit verschiedenen H_3BO_3-Zusätzen gemessen (Fox):

I. H_3BO_3 stets 1.8fach so konzentriert wie HF:

v_{HF} =	5	10	20	40	80	320	640
$10^3 \varkappa$ =	16.67	8.99	4.64	2.34	1.18	0.319	0.163
$10^3 \varkappa \cdot v$ =	83.3	89.9	93.1	93.8	94.7	102	104

II. H_3BO_3 stets 7.9fach wie HF:

v_{HF} =	44.5	89	178	356	713	1426
$10^3 \varkappa$ =	2.017	1.092	0.603	0.316	0.162	0.082
$10^3 \varkappa \cdot v$ =	89.7	97.3	107.4	112.2	115.6	117

---

[1] Leitvermögen, S. 200, TEUBNER, Leipzig 1898.

[2] Siehe KOHLRAUSCH und HOLBORN, S. 167.

III. H_3BO_3 stets 15.8fach wie HF:

v_{HF}	=	22	44	88	176	404
$10^3 \varkappa$	=	4.37	2.31	1.207	0.638	0.169
$10^3 \varkappa \cdot v$	=	96.6	101.4	106	112.3	119

Wie man sieht, bewirkt der Zusatz von H_3BO_3 bei den höheren Konzentrationen von HF eine starke Vergröfserung der Leitfähigkeit, während bei den hohen Verdünnungen umgekehrt die Leitfähigkeit der reinen HF gröfser ist. Diese Tatsachen lassen kaum eine andere Deutung zu, als dafs sich die Borsäure mit mehreren Äquivalenten HF zu einer Säure zusammenlagert, die bei höheren Konzentrationen eine viel stärkere Dissoziation besitzt. Noch deutlicher zeigen dies die Werte $\varkappa \cdot v$ der Äquivalentleitfähigkeiten, die bei HF die typische starke Variation einer schwach dissoziierten Säure zeigen, während die Gemische von HF + H_3BO_3 von Anfang an von einem Grenzwert für unendliche Verdünnung nicht fern liegen.

Bedenkt man, dafs HF bei vollständiger Dissoziation den Λ-Wert von ca. 400 erreichen mufs, während die Lösungen bei H_3BO_3-Zusatz nur auf etwa $^1/_4$ dieses Wertes konvergieren, so folgt daraus die Reaktionsgleichung:

$$4\,HF + x\,H_3BO_3 = 1 \text{ Mol einer einbasischen Säure, z. B. } HBF_4.$$

Dies Resultat zeigt also, dafs die Reaktion zwischen HF und H_3BO_3 ganz anders verläuft, als die oben gefundene Umsetzung zwischen KF und H_3BO_3.

Diese Reaktion zwischen HF und H_3BO_3 vollzieht sich, ebenso wie die von KF und H_3BO_3, momentan, da unmittelbar nach dem Mischen sich die endgültige Leitfähigkeit einstellt (Abegg).

Die Gefrierpunkte ergaben folgendes (Abegg):

Tabelle 7.
(Abegg) Gefrierpunkte von HF und H_3BO_3.

Vers.-Nr.	HF n	H_3BO_3 n	Δ	$\frac{\Delta}{1.85}$	Σn	
1	0.533	0	0.528°	0.285	0.266	
2	0.533	0.291	0.995	0.538	0.557	Sofort nach Mischung
3	0.533	0.291	0.875	0.473	0.557	nach 3 Stdn. bei 26°
4	0.515	0.291	0.925	0.500	0.548	nach 1 Stde. bei 26°
5	0.515	0.291	0.902	0.487	0.548	nach 2 Stdn. bei 26°
6	0.628	0.291	0.92	0.497	0.605	

Aus Versuch 1 folgt, dafs der Flufssäure zum wesentlichsten Teil die Formel H_2F_2 zukommt, deren entsprechender Titer $^1/_2 \cdot 0.533 = 0.266$ mit der Molekulardepression 1.85^0 die Gefrierpunktserniedrigung 0.492^0 (gegenüber 0.528^0) verlangt, falls keine Dissoziation vorhanden wäre. Im Falle HF müfste die Depression ohne Rücksicht auf Dissoziation bereits 0.984^0 betragen. Da zudem die Leitfähigkeit das Vorhandensein von Dissoziation erweist, ist die Formel HF ausgeschlossen. So konnte auch auf diesem Wege die bimolekulare Formel H_2F_2 für die Flufssäure erwiesen werden, auf die bereits Jaeger[1] aus der Massenwirkung geschlossen und sie mit einer Reihe ihrer sonstigen Eigenschaften im Einklang gefunden hatte.

Die in Mole umgerechneten Depressionen $\Delta / 1.85$ zeigen in allen Fällen geringere Werte als die Summe der ursprünglichen Konzentrationen, HF in H_2F_2 umgerechnet, die unter Σn daneben vermerkt ist. Die Differenz ist jedoch, wie sich aus den Leitfähigkeiten erwarten liefs, nicht so grofs, wie man in Anbetracht der weitgehenden Komplexbildung annehmen könnte; denn der Rückgang der Molekelzahl wird offenbar durch die viel stärkere Dissoziation der neuen Säure kompensiert. Wie sich zeigte, ist die Depression nicht unabhängig von der Zeit, während welcher die Komponenten der Mischung in Berührung waren. Das deutet darauf hin, dafs aufser der den Leitfähigkeiten entnommenen momentanen Reaktion noch eine weitere, langsamere sich abspielt.

Auf einen Weg zur Verfolgung dieser langsamen Reaktion wurden wir bei Gelegenheit von Löslichkeitsbestimmungen der H_3BO_3 in Flufssäure hingewiesen (Herz). Es fand sich nämlich der alkalimetrische Titer einer längere Zeit mit H_3BO_3 geschüttelten Flufssäure auffälligerweise kleiner, als der der angewandten reinen Flufssäure.

Daraufhin wurden Lösungen von H_2F_2 und von H_3BO_3 von je bekanntem Titer gemischt und festgestellt, dafs bereits sofort nach der Mischung ein kleines Minus an alkalimetrischem Titer gegen den berechneten eintrat, und dieses Minus wuchs mit der Zeit.

Es seien zunächst für einige Systeme, in denen der Titerrückgang festgestellt wurde, die Anfangs- und Endtiter mitgeteilt, da diese zur Charakterisierung der Reaktion von Interesse sind.

Die Mischungen von $H_2F_2 + H_3BO_3$ in einer Platinflasche

[1] *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 26.

wurden in einem Thermostaten bei der genannten Temperatur untergebracht, zu bestimmten Zeiten mit einer und derselben, innen mit Wachs überzogenen Pipette eine Probe entnommen und auf Eis ausfliefsen gelassen (um die Reaktion momentan zu hemmen). Die Titration wurde zunächst mittels Phenolphtalein bis zur annähernden[1] Neutralisation der starken Säure, dann nach Zusatz von Mannit bis zur gesamten Neutralisation geführt. Die benutzten Glasgefäfse waren sämtlich mit Wachs überzogen.

Tabelle 8.

(Herz) Titerrückgänge von H_2F_2-H_3BO_3-Gemischen.

	H·-Titer[1] der starken Säure	H·-Titerzunahme[1] nach Mannitzusatz	verbrauchte H_3BO_3	Gesamttiter	Gesamttiter-Rückgang	Angew. HF: verbr. H_3BO_3[1]
I. Anfangs:	0.463	0.292	0.109	0.755	0.332	4.3 : 1
am Ende:	0.24	0.183		0.423		
II. Anfangs:	0.525	0.291	0.103	0.815	0.332	5.1 : 1
am Ende:	0.295	0.188		0.483		
III. Anfangs:	0.493	0.291	0.115	0.784	0.356	4.3 : 1
am Ende:	0.252	0.176		0.428		
IV. Anfangs:	0.51	0.291	0.095	0.801	0.368	5.4 : 1
am Ende:	0.237	0.196		0.433		
V. Anfangs:	0.0646	0.0193	0.0067	0.0839	0.0396	9.6 : 1
am Ende:	0.0317	0.0126		0.0443		

Berücksichtigt man, dafs der Mitteltiter nur ungenau feststellbar war, so ergibt sich, dafs in den konzentrierteren Systemen I—IV das Äquivalentverhältnis Flufssäure : Borsäure etwa 4 oder 5 : 1 ist, während es in der verdünnten vielleicht durch einen Versuchsfehler erheblich gröfser erscheint. Jedenfalls ist sicher, dafs 4 oder mehr Äquivalente Flufssäure mit einer Molekel Borsäure reagieren.

Ferner nimmt der Titer der „starken Säure“ überall auf annähernd die Hälfte des anfänglichen HF-Titers ab, woraus (gesamte

[1] Genau war der Umschlag nicht feststellbar, da Nitrophenol (siehe Herz, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 353) für H_2F_2 unbrauchbar ist.

Jmwandlung von Flufssäure in Komplexsäure vorausgesetzt, was ofort erwiesen werden wird) die Basizität der Komplexsäure herorgeht. Alles zusammen läfst vermuten, dafs die Reaktionsgleichung

$$2H_2F_2 + H_3BO_3 = 1 \text{ Mol einer zweibasischen Säure}$$

utrifft, also vielleicht:

$$2H_2F_2 + H_3BO_3 = H_2F_2.BF_2(OH) + 2H_2O.$$

Jedoch auch mit dieser Annahme berechnet, wird die verbrauchte Ienge H_3BO_3 nicht in ein konstantes Verhältnis zur Flufssäure ebracht, woraus man vielleicht schliefsen darf, dafs mehrere Rektionen nebeneinander verlaufen.

Die Unschärfe des Mitteltiters legt ferner die Annahme nahe, afs die gebildete Komplexsäure sehr schwach, jedenfalls schwächer ls Flufssäure ist. HBF_4 ist jedoch wahrscheinlich eine stärkere Säure als H_2F_2. Die Säure gehört also wohl in die Zahl der noch ehr wenig exakt charakterisierten „Fluorborsäuren".

Dafs die anfänglich vorhandene H_2F_2 völlig verbraucht wird, geht aus dem Umstand hervor, dafs diese Reaktion irreversibel st. Dies liefs sich konstatieren, indem das durch einen Überschufs in Lauge mit Phenolphtalein gerötete Endprodukt der Reaktion beliebige Zeit mit Mannit im Thermostaten gehalten werden konnte, ohne dafs Entfärbung eintrat, d. h. Borsäure aus der Komplexverbindung wieder freikam. Daher mufs in einer Mischung von HF und H_3BO_3 entweder alle HF oder alle H_3BO_3 aufgebraucht werden. In unseren Versuchen trifft das erstere zu, da freie H_3BO_3 übrig blieb.

Wegen der Gröfse der Titerveränderung erschien es sehr wahrscheinlich, dafs man mittels Leitfähigkeitsmessungen den Reaktionsverlauf sehr gut werde verfolgen können. Es wurde deshalb das System I, Tabelle 8, S. 138, in einem gewachsten Leitfähigkeitsgefäfs bei 25° gemischt und sofort dies Leitvermögen bestimmt: es betrug $\varkappa = 0.0479$. Nach 8 Stunden, während deren der Titer, wie in Tabelle 8 verzeichnet, auf beinahe $^1/_2$ des ursprünglichen Wertes herabgegangen war, hatte sich $\varkappa$ kaum merklich, nämlich auf 0.0484, d. h. m nur ca. 1 % verändert. Eine höchst merkwürdige Erscheinung!

Bei 26° liefs sich die Geschwindigkeit der Titerabnahme bequem messend verfolgen und aus der Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Konzentration der reagierenden Stoffe war ein Aufschlufs über den Mechanismus der Reaktion zu erhoffen.

Die Resultate zeigen die folgenden Tabellen:

Tabelle 9.

(HERZ) Reaktionsgeschwindigkeit von H_2F_2 mit H_3BO_3. 26°.

1 Reaktions-dauer in Minuten	2 Gesamt-Titer	3 Mittel-Titer	4 H_3BO_3-Titer	5 ber. 1 u. 3	6 ber. 5	7 ber. 6	8 Gesamt-titer-rückgang	9 $K_2 \cdot 10^{-1}$	10 $K_3 \cdot 10^{-2}$	11 $K_4 \cdot 10^{-1}$
IV[1]										
0	0.801	0,51	0,291	0.291	0.291	0.291	—	—	—	—
5	0.721	0.465	256	251	271	264	0.080	1.27	6.0	8.4
22.5	0.58	0.356	224	181	236	217	221	1.11	—	7.6
40.5	0,517	0.304	218	149	220	196	284	0.98	—	7.0
52.3	0.49	0.261	229	136	213	187	311	0.94	3.7	7.2
∞	0.433	0.237	196	107	199	168	368	—	—	—
V[1]										
0	0.0889	0.0646	0.0193	0.0193	0.0193	0.0193	—	—	—	—
60	0.0765	0.0599	166	156	175	168	0.0074	1.16	6.0	7.7
120	0,071	0.0555	155	128	161	150	129	1.19	5.6	7.4
240	0.0642	0.0503	139	094	143	127	197	1.13	4.4	6.8
300	0.061	0.0475	135	078	136	117	229	1.19	4.7	7.4
∞	0.0448	0.0317	126	005	093	061	396	—	—	—

Es ergibt sich zunächst mit völliger Sicherheit aus dem Vergleich der Geschwindigkeiten in Serie IV und V, dafs die Reaktion trotz des oben gefundenen Äquivalentverhältnisses HF : H_3BO_3 bimolekular verläuft; denn die Konzentrationsverhältnisse sind für HF 1 : 8, für H_3BO_3 1 : 15, während die Zeiten zur Erreichung von z. B. $^1/_4$ des Gesamtumsatzes sich etwa wie 10 : 1 verhalten.

Die Differentialgleichungen (vergl. VAN'T HOFF, Vorlesungen, 2. Aufl., S. 194) für die Reaktionen 2. und 3. Ordnung sind:

2. $$-\frac{dC}{dt} = k\, C_1 C_2$$

$$-\frac{dC}{C_1} = k\, C_2\, dt$$

3. $$-\frac{dC}{dt} = k\, C_1 . C_2 . C_3$$

$$-\frac{dC}{C_1} = k . C_2 . C_3\, dt$$

Wenn auch wegen der Verschiedenheit von C_1 und C_2 und der Unsicherheit, wie die beiden Konzentrationen bei einem bestimmten Bruchteil des Gesamttiterrückgangs einzeln verändert sind, der Beweis hier noch nicht zahlenmäfsig geführt werden kann, so müfste doch für den Fall einer Reaktion höherer Ordnung die Zeit sich in ganz anderer Gröfsenordnung ändern.

Dieser Befund über die Ordnung der Reaktion, der sich nachher auch noch zahlenmäfsig bestätigt finden wird, steht mit der

[1] s. Tab. 8.

Reaktionsgleichung in keinem gröfseren Widerspruch, als die mannigfachen bekannten Reaktionen, die trotz Beteiligung von drei oder mehr Molekeln nur bimolekular verlaufen.[1] Daher konnte man auch kaum erwarten, durch die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten den Reaktionsmechanismus eindeutig festzulegen, doch schien es immerhin wahrscheinlich, eine Reihe von Möglichkeiten ausschliefsen zu können und so zur Aufklärung der Reaktion beizutragen.

Auch für die Berechnung des bimolekularen Vorganges ist es nämlich notwendig, die in jedem Stadium vorhandenen Molzahlen von Flufssäure und Borsäure zu kennen, und es richtet sich nach der zu Grunde gelegten Reaktionsgleichung, wie man den beobachteten Titerrückgang in Mole der reagierenden Stoffe zu übersetzen.

1. Möglichkeit: $HF + H_3BO_3 = 1$ Mol einbasischer Säure.

Für diesen Fall wäre der Titerrückgang äquivalent und gleichzeitig äquimolekular sowohl der in Reaktion getretenen HF, wie der von H_3BO_3. Dieser Fall ist ausgeschlossen, weil der Titerrückgang (s. Tabelle 8) stets gröfser als die anfängliche (und nicht einmal vollständig verbrauchte) Menge H_3BO_3 ist.

2. Möglichkeit: $H_2F_2 + H_3BO_3 = 1$ Mol einbasischer Säure.

Es verschwinden von insgesamt 3 Äquivalenten 2 Titereinheiten, dabei zugleich je 1 Mol H_2F_2 und 1 Mol H_3BO_3, d. h. $^1/_2$ des Titerrückganges würde die Molzahl der vom Anfang verbrauchten H_2F_2 wie H_3BO_3 repräsentieren. Nennen wir die Zahl x, so wäre

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (A-x)(B-x),$$

oder das Integral

$$K_2 = \frac{1}{(A-B)t} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)},$$

wobei wegen der Formel H_2F_2 natürlich als Molzahl die Hälfte des HF-Titers anzusetzen ist.

In der Tabelle 9 finden sich die so berechneten Werte von K_2. Sie zeigen eine deutliche Annäherung an eine Konstanz, namentlich im verdünnteren System V; im konzentrierteren System IV

[1] Siehe VAN'T HOFF, Vorlesungen, 2. Aufl., Heft I, S. 196 ff.

ist jedoch ein deutlicher Gang zu erkennen, zum Zeichen, dafs die zu Grunde gelegte Reaktionsgleichung doch nicht zutrifft. Das geht auch noch deutlicher aus dem Vergleich der mit dieser Annahme berechneten H_3BO_3-Konzentrationen („ber. 1“, s. Tabelle 9) und der durch die Titration gefundenen hervor, welcher Differenzen ergibt, die trotz der Ungenauigkeit der Mitteltitration ausgeschlossen sind:

3. Möglichkeit: $H_2F_2 + H_3BO_3$ = 1 Mol zweibasischer Säure oder 2 Mol einbasischer Säure.

Dieser Fall ist aus dem gleichen Grunde wie 1. ausgeschlossen.

Die beiden erwähnten Möglichkeiten sind diejenigen, welche einen bimolekularen Reaktionsverlauf unter allen Umständen ergeben müfsten; die folgenden, mit mehr als zwei Molekeln, waren zu prüfen, weil sie, wie oben erwähnt, einen solchen Verlauf geben können.

4. Möglichkeit: $2HF + H_3BO_3$ = 1 Mol einbasischer Säure.

Hier ist der Titerrückgang zweimal so grofs als die verschwundene Borsäure, und gleich der Flufssäure mit der Molekularkonzentration gleich ihrem Titer wegen der Formel HF. Die Reaktionsgleichung lautet für diesen Fall:

$$\frac{dx}{dt} = K_3(A-x)(B-2x),$$

wo A die anfängliche H_3BO_3-Konzentration, B die der HF und x = $^1/_2$ des Titerrückgangs. Das Integral ergibt:

$$K_4 = \frac{1}{(2A-B)t} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-2x)}.$$

Die hiernach berechneten Konstanten sind der Konstante K_2 natürlich proportional, also in bezug auf Konstanz gleichwertig.

Da aber die zu berechnenden H_3BO_3-Konzentrationen auch dieselben wie Fall 2 sind, so ist auch diese Reaktionsgleichung auszuschliefsen.

5. Möglichkeit: $2H_2F_2 + H_3BO_3$ = 1 Mol einbasischer Säure.

Für diesen Fall verteilen sich die Titerrückgänge derart, dafs

das verschwindende H_3BO_3 = $^1/_4$ derselben,
das verschwindende H_2F_2 = $^2/_4$ ist.

Berechnet man bimolekulare Konstanten K_5 gemäfs der bei Fall 4 gegebenen Gleichung, so zeigen diese, wie man sieht, erheblich schlechtere Konstanz, während die berechneten H_3BO_3-Werte („ber. 5") mit den beobachteten merklich besser übereinstimmen, als vorher.

Diese Reaktionsgleichung hat a priori deshalb eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, weil ihr die Bildung von HBF_4 entsprechen würde.

6. Möglichkeit: $2H_2F_2 + H_3BO_3 = 1$ Mol zweibasischer Säure.

Dieser Fall war durch das in Tabelle 8 gefundene Verhältnis von anfänglicher Flufssäure 1. zu am Ende vorhandener starker Säure, 2. zu verbrauchter H_3BO_3 besonders wahrscheinlich. Der Titerrückgang würde hier dreimal so grofs sein, als die verschwundene H_3BO_3-Konzentration; es würde daher $^1/_3$ desselben die H_3BO_3- und $^2/_3$ die H_2F_2-Mole repräsentieren, die durch die Reaktion verbraucht werden. Es trifft hier wieder die unter Fall 4 gegebene Integralgleichung zu, in der $x = {}^1/_3$ Titerrückgang zu setzen ist. Die unter K_6 aufgeführten Werte zeigen auch befriedigende Konstanz, immer wieder mit einem deutlichen Gang in dem konzentrierteren System; auch die berechneten Borsäuremengen („ber. 6") stimmen annähernd mit der Beobachtung.

Weitere Möglichkeiten der Berechnung zu unterziehen, erschien angesichts der mangelnden Eindeutigkeit der Ergebnisse nicht lohnend, zumal die chemische Wahrscheinlichkeit komplizierterer Fälle nicht ersichtlich ist.

Bemerkenswert ist vielleicht, dafs die Konstanz in dem verdünnteren System immer besser ist, als im konzentrierteren. Das spricht für die Richtigkeit der van't Hoffschen Anschauung, dafs Reaktionen höherer Ordnung deshalb unterbleiben, weil die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens mehrerer Molekeln an einem Reaktionsort um so geringer wird, je gröfser die Zahl der Molekeln. Jedenfalls wird nun diese Wahrscheinlichkeit auch um so kleiner, je gröfser die Verdünnung des Reaktionsgemisches, und daher könnte es kommen, dafs die Bimolekularität des Vorganges bei zunehmender Konzentration durch das Eintreten höhermolekularer Reaktionen gestört wird.

Aus den obigen Möglichkeiten würden bei rein zahlenmäfsiger Betrachtung 5. und 6. als die besten erscheinen, und man würde 5. wegen der Existenz von HBF_4, 6. jedoch wegen des S. 138 ge-

fundenen Verhältnisses des Mitteltiters zum Anfangstiter der Flufssäure den Vorzug geben, wenn nicht die Analyse des Natriumsalzes, das in folgender Weise gewonnen wurde (HERZ), gegen beide zu sprechen schiene: Ein Gemisch von H_3BO_3 und H_2F_2 wurde in einer Platinflasche mehrere Tage bei 26° gehalten, dann in einem gewachsten Becherglas mit Phenolphtalein durch NaOH soweit neutralisiert, bis ohne Mannitzusatz gerade Rötung eintrat, d. h. die H_3BO_3 noch vollständig frei blieb. Nach dem Konzentrieren auf dem Wasserbade wurde mit Amylalkohol mehrfach ausgeschüttelt und die so von H_3BO_3 ziemlich befreite Lösung solange im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, bis sich gröfsere Mengen tafeliger Krystalle abschieden. H_2O-Bestimmungen konnten nicht ausgeführt werden, da erst über 300° eine Wasserabgabe, zugleich jedoch Verlust an Borsäure eintrat. Bei der grofsen Schwierigkeit, B und F nebeneinander zu bestimmen, begnügten wir uns vorläufig mit Na-Bestimmungen. Die Substanz wurde hierzu mit H_2SO_4 und Alkohol mehrmals eingedampft, wobei Borsäure und Flufssäure sich verflüchtigten, so dafs nach dem Glühen Na_2SO_4 gewogen werden konnte.

Es ergaben:	0.0494 g	0.1511 g	0.1746
$NaSO_4$:	0.0394 g	0.1234 g	0.1073
= % Na:	25.9	26.4	25.1
$NaBF_4$ enthält % Na:	20.9		
$Na_2F_2.BF_2(OH)$ enthält % Na:	30.7.		

Wenn auch nicht feststeht, dafs die analysierten Krystalle völlig rein waren, so zeigt doch die annähernde Übereinstimmung der aus verschiedenen Darstellungen stammenden Präparate, dafs es sich nicht um Borfluorat handeln kann, zumal die Analysenfehler eher einen Na-Verlust ergeben würden. Für ein Salz der Formel $Na_2F_2.BF_2(OH)$ stimmen die Na-Gehalte auch nicht, obwohl die Formel die schwierige Wasserabgabe verständlich machen würde. Weitere Versuche müssen zeigen, ob etwa eine Unreinheit des Präparats dafür verantwortlich ist.

Nach den vorangestellten Untersuchungen waren die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche (HERZ) von H_3BO_3 in H_2F_2 nicht mehr auffällig.

(S. Tabelle 10, S. 145.)

Da der nur ungenau erhältliche Mitteltiter höchstwahrscheinlich nach S. 138 genau die Hälfte des ursprünglichen HF-Titers sein

Tabelle 10.

(HERZ): Löslichkeit von H_3BO_3 in Flufssäure.

Es ergab Flufssäure vom HF-Titer:	3.21 *n*	2.80 *n*
nach Sättigung bei 26° mit H_3BO_3 den „Mitteltiter":	1.61	(1.40?) 1.25
nach Mannitzusatz den Endtiter:	2.36	2.21
als Differenz Endtiter—Mitteltiter, freie H_3BO_3:	0.75	(0.81?) 0.96

sollte, was im 1. Versuch sehr gut zutrifft, so ist der Mitteltiter im 2. Versuch wahrscheinlich auf 1.40 statt 1.25 zu korrigieren, und die Zahlen der letzten Reihe 0.75 bezw. 0.81 würden die Löslichkeiten von H_3BO_3 in denjenigen Konzentrationen der Fluorborsäure darstellen, die aus 3.21 bezw. 2.8 *n* HF entstanden sind. Aus Versuchen (HERZ) geht hervor, dafs bei 26° in reinem Wasser 0.90 Mole H_3BO_3 löslich sind. Da diese Zahl gröfser ist als die eben gefundenen, so folgt mit Notwendigkeit, dafs hier wie in allen HF-H_3BO_3-Systemen die gesamte titrierbare H_3BO_3 frei vorhanden ist. Ihre Löslichkeit ist, wie bei anderen Säuren,[1] durch die Gegenwart der Fluorborsäure vermindert, übrigens weniger als in den anderen Säuren.[2]

Nach den Messungen von Fox in Tabelle 6 mufs man als sicher annehmen, dafs der irreversiblen durch die Titeränderung charakterisierten Reaktion zwischen Borsäure und Flufssäure eine reversible mit Leitfähigkeitsänderung verbundene vorhergeht, denn die von Fox gemessenen Gemische waren meist so verdünnt, dafs während der Messungsdauer die irreversible Reaktion gemäfs den Erfahrungen von Tabelle 9 nur unmerklich weit gegangen sein konnte. Übrigens wird durch die Beobachtung S. 139 gezeigt, dafs durch die irreversible Reaktion die Leitfähigkeit kaum beeinflufst wird.

Es bleibt daher die Frage, ob die irreversible Reaktion nicht auch im System KF + H_3BO_3 eintreten kann. In der Tat scheint dies der Fall zu sein; denn zwei Lösungen, die während der Zubereitung auf nahe Siedetemperatur erhitzt worden waren, gaben Gefrierpunktsdepressionen, die mit einer der Tabelle 4 entnommenen Messung an nichterhitzter Lösung hier folgen:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **33**, 355 u. **34** (1903), 205.

[2] Erwähnt sei noch, dafs nicht etwa auch zwischen anderen Säuren und H_3BO_3 ähnliche irreversible Vorgänge eintreten; so wurde konstatiert, dafs beim Mischen von H_3BO_3 und HCl von je bekanntem Gehalt der Titer gleich der Summe der Einzeltiter war und dauernd erhalten blieb.

Tabelle 11.

(Abegg): Gefrierpunkte von KF + H_3BO_3-Lösungen.

	KF n	+ H_3BO_3 n	Δ
erhitzt gewesen	0.233	0.492	1.85°
erhitzt gewesen	0.233	0.246	1.79
kalt bereitet	0.253	0.251	1.164

Der Einfluſs der Erhitzung besteht hier offenbar in einer bedeutenden Vermehrung der Molekelzahl, entsprechend der starken Vergröſserung der Depression. In der ersten Lösung entspricht die Depression fast genau den gemischten Stoffen im Falle Mangels jeder Reaktion, die zweite Lösung gibt sogar eine Vermehrung der angewandten Molekelzahl. Eine chemisch plausible Erklärung dafür zu finden, ist uns nicht gelungen. Jedenfalls ist die bei $H_2F_2 + H_3BO_3$ auftretende irreversible Reaktion hier unannehmbar, da sie im Gegenteil nur zu einer Verminderung der Molzahl führen könnte.

Die Gesamtheit der Ergebnisse erweist das Vorhandensein einer sehr mannigfachen Wechselwirkung zwischen H_3BO_3 und H_2F_2, indem zunächst in allen Fällen eine momentane reversible Addition erfolgt, die zur Bildung eines einwertigen komplexen Anions führt. Im Falle von KF und H_2F_2 scheinen die Anionen jedoch verschieden zu sein, denn bei KF müſste nach S. 132 die zugehörige Säure schwächer, bei H_2F_2 nach S. 136 stärker sein als Fluſssäure.

Die Produkte dieser reversiblen Reaktionen bilden die Ausgangsmaterialien für eine zweite, langsam verlaufende und irreversible Reaktion, die im Falle von H_2F_2 messend verfolgt wurde, während bei KF, wo die Langsamkeit noch viel gröſser sein muſs, einstweilen nur Indizien dafür gefunden sind. Sicher spricht in diesem Sinne aber die Tatsache, daſs die Gemische von KF und H_3BO_3 zwar z. B. das Material zur Bildung von KBF_4 enthalten, aber in den beobachteten Zeiten keine merkbaren Mengen davon erzeugt haben können, da sich dieselben infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus unseren konzentrierten Lösungen ausgeschieden haben würden.

Es scheint sehr bemerkenswert, wie langsam und schwierig im Gegensatz zu den sonstigen Gewohnheiten anorganischer Stoffe hier die Reaktionen sich abspielen.

Bei Untersuchung der irreversiblen Reaktion von H_2F_2 mit H_3BO_3 war es von Interesse, nachzuweisen, daſs sich bei erheblich

verschiedenen Annahmen über die Reaktionsgleichung annähernd gleich gute Konstanten aus der Reaktionsgeschwindigkeit ableiten liefsen, und dafs also eine ganze Reihe anderer Messungen noch erforderlich ist, um die Natur einer solchen Reaktion aufzuklären.

Das hier betretene Gebiet der Fluorborsäuren ist exakt noch sehr mangelhaft bekannt; nach unseren Befunden ist es nicht ausgeschlossen, dafs mehrere irreversible Reaktionen nebeneinander verlaufen, und es ist zu erwarten, dafs die physikalisch-chemischen Methoden hier noch mancherlei Aufschlüsse bringen können.

Breslau, Chem. Universitätslaboratorium, Ende März 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1903.

Beiträge zur Kenntnis der Silikate II.

Von

Eduard Jordis und E. H. Kanter.

3. Einwirkung von Erdalkalilaugen auf Kieselsäure mit weniger als 23 % Wasser.

Wie schon früher erwähnt, erhält man bei der Darstellung reiner Erdalkalisilikate aus reiner Kieselsäure und konzentrierten Erdalkalilaugen bei Siedehitze stets Silikate vom Typus $BaSiO_3$, wenn man Kieselsäuren benutzt, die über etwa 23 % Wasser enthalten; der Formel H_2SiO_3 entsprechen 23 % H_2O.

Nimmt man aber stärker entwässerte Säure, wie man sie durch Stehen im Exsikkator über Chlorcalcium, mehr oder weniger konzentrierter Schwefelsäure, durch Trocknen bei 100° C. und höher, endlich durch Glühen erhalten kann, oder auch verdünnte Lösungen, so entstehen ganz andere Körper. Einige derselben sind sicher als einheitliche Verbindungen anzusprechen, da sie deutlich krystallisieren; bei anderen ist die Krystallform undeutlich, der krystallinische Zustand aber im Polarisationsmikroskop deutlich erkennbar. Ob man es dabei mit festen Lösungen von Kieselsäure in bestimmten Silikaten oder mit isomorphen Übergängen zweier Silikate ineinander zu tun hat, müssen weitere Untersuchungen lehren. Uns kam es vorerst darauf an, die Verhältnisse experimentell festzulegen, um für eine systematische Erforschung einen gesicherten Standpunkt zu gewinnen.

Auf die einschlägigen Verhältnisse wurden wir aufmerksam dadurch, dafs eine getrocknete Gallerte, die vorher das Metasilikat $BaSiO_3$ gegeben hatte, später, als im Exsikkator ihr Wassergehalt bis auf 16.5 % gesunken war, ein ganz anderes Produkt lieferte,

dem nach den Analysen die Formel $(BaO)_3(SiO_2)_4.4.6H_2O$ zukommt, und das, wenn man will, etwa als $H_2Ba_3Si_4O_{13}.2H_2O$ von der normalen Tetrapyrosäure $(OH)_3Si-O-(OH)_2Si-O-(OH)_2Si-O-Si(OH)_3$ abgeleitet werden kann. Zur Aufklärung der Sache wurden die nachstehenden Versuche gemacht, in denen in der früher beschriebenen Art Kieselsäuren mit abnehmendem Wassergehalt zur Reaktion kamen. Die Analysen der erhaltenen Körper ergaben dabei:

I. Kieselsäure mit 36.01 % $H_2O = SiO_2.1.874\ H_2O$.

1. gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung (ca. 3.5 %).

9.0 % H_2O	71.4 % BaO	28.4 % SiO_2
9.0 „ H_2O	71.4 „ BaO	28.3 „ SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1 : 1 : 1 = BaSiO_3H_2O$.

2. 1.057 % $Ba(OH)_2$-Lösung, äquivalent $Sr(OH)_2$-Lösung 3.

9.6 % H_2O	62.8 % BaO	37.1 % SiO_2
9.7 „ H_2O	62.7 „ BaO	37.07 „ SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1.29 : 1 : 1.50 = (BaO)_2(SiO_2)_3.2.6H_2O$.

3. 0.7504 % $Sr(OH)_2$-Lösung.

15.3 % H_2O	35.4 % SrO	63.9 % SiO_2
15.2 „ H_2O	35.7 „ SrO	63.9 „ SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 2.47 : 1 : 3.08 = (SrO)_2.(SiO_2)_6.5H_2O$.

II. Kieselsäure mit 21.9 % $H_2O = SiO_2.0.934\ H_2O$.

1. kalt gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung (ca. 3.5 %).

10.1 % H_2O	56.2 % BaO	43.9 % SiO_2
9.8 „ H_2O	55.8 „ BaO	44.0 „ SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1.51 : 1 : 1.99 = (BaO)_2(SiO_2)_4.3H_2O$.

2. gesättigte $Sr(OH)_2$-Lösung (ca. 1.75 %).

14.5 % H_2O	35.5 % SrO	64.2 % SiO_2
—	35.6 „ SrO	64.3 „ SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 2.21 : 1 : 3.68 = SrO.(SiO_2)_4.2H_2O$ (?)

III. Kieselsäure mit 16.5 % $H_2O = SiO_2.0.658\ H_2O$.

1. gesättigte Barytlauge (ca. 3.5 %).

11.3 % H_2O	65.0 % BaO	34.7 % SiO_2
11.4 „ H_2O	64.9 „ BaO	34.9 „ SiO_2
11.6 „ H_2O	65.1 „ BaO	34.7 „ SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1.53 : 1 : 1.36 = (BaO)_3(SiO_2)_4.4.6\ H_2O$.

Derselbe Körper entsteht auch, wenn die 2-, 3-, 4- und 5fach molekulare Menge $Ba(OH)_2 : SiO_2$ in der Lösung vorliegt:

2fach	65.3% BaO	34.6% SiO_2
3fach	64.2 „ BaO	—
4fach	65.1 „ BaO	34.7% SiO_2
5fach	64.8 „ BaO	34.7 „ SiO_2

2. gesättigte $Sr(OH)_2$-Lauge (1.75%).

14.2% H_2O	69.6% SrO	30.3% SiO_2
13.8 „ H_2O	69.5 „ SrO	30.3 „ SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 1.16 : 1 : 0.75 = (SrO)_4(SiO_2)_3 . 4.6 H_2O$.

IV. Im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet = 9.4%; 9.7% H_2O = $SiO_2 . 0.53\, H_2O$.

1. gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung (ca. 35%).

9.5% H_2O	64.9% BaO	34.8% SiO_2
9.7 „ H_2O	64.6 „ BaO	35.2 „ SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1.26 : 1 : 1.37 = (BaO)_3(SiO_2)_4 . 5 H_2O$.

2. 0.8917% $Si(OH)_2$-Lösung.

15.7% H_2O	36.3% SrO	63.7% SiO_2
15.7 „ H_2O	36.3 „ SrO	63.9 „ SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 2.49 : 1 : 3.01 = (SrO)_2(SiO_2)_6 . 5 H_2O$.

V. Bei 100° getrocknete Kieselsäure zeigte: 9.73%; 9.3%; 9.2%; 9.79% H_2O; Mittel: 9.50% H_2O = $SiO_2 . 0.53\, H_2O$.

1. gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung (ca. 3.5%).

a)	9.4% H_2O	67.1% BaO	32.7% SiO_2
	9.9 „ H_2O	67.4 „ BaO	32.7 „ SiO_2
b)	9.7 „ H_2O	71.5 „ BaO	28.4 „ SiO_2
	9.3 „ H_2O	71.7 „ BaO	28.4 „ SiO_2
	9.3 „ H_2O	71.9 „ BaO	28.1 „ SiO_2

$$H_2O : BaO : SiO_2 = \left\{\begin{matrix} a)\ 1.22 : 1 : 1.23 \\ b)\ 1.19 : 1 : 1.06 \end{matrix}\right\} = BaO . SiO_2 . H_2O.$$

Die ersten beiden Körper sind weniger lange gekocht worden.

2. 1.256% $Ba(OH)_2$-Lösung, äquivalent 3.

8.1% H_2O	71.8% BaO	28.0% SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 0.96 : 1 : 0.99 = BaO . SiO_2 . H_2O$.

3. 0.8907 % $Sr(OH)_2$-Lösung.

15.7 % H_2O 31.1 % SrO 63.8 % SiO_2
15.8 „ H_2O 36.1 „ SrO 63.7 „ SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 2.50 : 1 : 3.03 = (SrO)_2 . (SiO_2)_6 . 5\,H_2O.$

VI. Kieselsäure von Analysen, ohne Wasser:

1. gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung, ca. 3.5 %

3.2 % H_2O 21.2 % BaO 78.5 % SiO_2
3.1 „ H_2O 21.2 „ BaO 78.7 „ SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1.27 : 1 : 9.42 = BaO . (SiO_2)_9 . H_2O$ (?).

2. 1.084 % $Ba(OH)_2$-Lösung, äquivalent 3

6.10 % H_2O 43.74 % BaO 55.96 % SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1.19 : 1 : 3.25 = BaO . (SiO_2)_3 . H_2O.$

3. 0.7695 % $Sr(OH)_2$-Lösung

1.27 % H_2O 5.8 % SrO 94.03 % SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 1.26 : 1 : 27.81 = (SrO)_4 . (SiO_2)_{111} . 5H_2O.$

Als das Produkt nochmals 2 Stunden lang mit der Mutterlauge gekocht wurde, bildeten sich an den Wänden des Kolbens haftende Krystallkrusten b) aus, während zugleich ein feinpulveriger Körper a) lose in der Flüssigkeit lag; beide zeigten verschiedene Zusammensetzung:

a) 3.8 % H_2O 27.5 % SrO 82.0 % SiO_2
3.4 „ H_2O — 81.6 „ SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 0.75 : 1 : 5.10 = (SrO)_4 . (SiO_2)_{20} . 3H_2O.$

b) 15.8 % H_2O 35.9 % SiO 63.9 % SiO_2
15.8 „ H_2O 35.6 „ SiO 63.8 „ SiO_2

$H_2O : SrO : SiO_2 = 2.54 : 1 : 3.06 = (SrO)_2 . (SiO_2)_6 . 5H_2O.$

Zum Vergleich wurde eine Probe der Analysen-Kieselsäure mit destilliertem Wasser 2 Stunden gekocht; sie nahm davon 0.8 % auf.

VII. Scharf geglühte Kieselsäure, ohne Wasser:

1. gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung (ca. 3.5 %)

2.9 % H_2O 17.7 % BaO 82.2 % SiO_2
2.9 „ H_2O 17.7 „ BaO 82.1 „ SiO_2

$H_2O : BaO : SiO_2 = 1.39 : 1 : 11.79 = (BaO)_5 . (SiO_2)_{59} . 7H_2O.$

2. 2.465 % $Ba(OH)_2$-Lösung, äquivalent 3

5.3 % H_2O	40.4 % BaO	57.4 % SiO_2
5.0 „ H_2O	—	59.5 „ SiO_2

$H_2O:BaO:SiO_2 = 1.08:1:3.74 = (BaO)_4(SiO_2)_{15}.4H_2O.$

3. gesättigte $(SrOH)_2$-Lösung, 1.75 %

3.55 % H_2O	5.7 % SrO	94.3 % SiO_2
3.30 „ H_2O	5.6 „ SrO	94.3 „ SiO_2

$H_2O:SrO:SiO_2 = 3.49:1:28.63 = (SrO)_2(SiO_2)_{57}.7H_2O.$

Aus den Versuchen ergibt sich, dafs aus derselben Kieselsäure verschiedene Körper entstehen, je nachdem, ob gesättigte oder verdünnte Barytlösung benutzt wird, und dafs eine mit der verdünnten Barytlauge äquivalente, gesättigte Strontiumhydroxydlösung einen wiederum von beiden verschiedenen dritten Körper gibt. Die unter gleichen Umständen gewonnenen Verbindungen werden mit der Verdünnung und mit dem Ersatz von Baryum durch Strontium immer saurer, aufser im Falle III, 2.

Zur besseren Übersicht seien die Resultate nochmals tabellarisch zusammengestellt, wobei aber die angeführten Formeln vorerst nur als Rechenformeln zu betrachten sind.

Wassergehalt der SiO_2 in %	Konzentration der $BaOH_2$ in %	Konzentration der $SrOH_2$ in %	erhaltenes Silikat		Nr. des Versuches
36.01	3.5	—	$BaSiO.H_2O$	—	I. 1
	1.06	0.75	$(BaO)_2(SiO_2)_3.2.6\,H_2O$	$(SiO)_2.(SiO_2)_8.5\,H_2O$	I. 2. 3.
21.9	3.5	—	$(BaO)_2(SiO_2)_4.3\,H_2O$	—	II. 1.
	—	1.75	—	$(SrO).(SiO_2)_4.2\,H_2O$ (?)	II. 2.
16.5	3.5	—	$(BaO)_3(SiO_2)_4.4.6\,H_2O$	—	III. 1.
	—	1.75	—	$(SrO)_4(SiO_2)_3.4.6\,H_2O$ †	III. 2.
9.5	3.5	—	$(BaO)_3(SiO_2)_4.5\,H_2O$	—	IV. 1.
	3.5	—	$BaSiO_3.H_2O$ *	—	V. 1.
	1.26	0.89	$BaSiO_3.H_2O$ *	$(SrO)_2(SiO_2)_8.5\,H_2O$	IV. 2; V. 2
0.0	3.5	—	$BaO.(SiO_2)_9.H_2O$ (?)	—	VI. 1.
	3.5	—	$(BaO)_5(SiO_2)_{59}.7.H_2O$	—	VII. 1.
	1.08	0.77	$BaO.(SiO_2)_3.H_2O$	$(SrO)_4(SiO_2)_{111}.5\,H_2O$	VI. 2. 3.
	—	—	—	$(SrO)_4(SiO_2)_{20}.3\,H_2O$	VI. 3a.
	—	—	—	$(SrO)_3(SiO_2)_6.5\,H_2O$	VI. 3b.
	2.46	1.75	$(BaO)_4(SiO_2)_{15}.4\,H_2O$	$(SrO)_2(SiO_2)_{57}.7\,H_2O$	VII. 2. 3.

Die Versuche *V, 1 und 2 fallen aus der Reihe ebenso heraus, wie †III, 2; ob bei den ersteren die Trocknung der Gallerte bei

100^0 die Ursache ist, da die anderen bei gewöhnlicher Temperatur entwässert wurden, mufs näher geprüft werden. Mit Ausnahme von 2 Fällen (?) II, 2 und VI, 1, lassen sich die Befunde zwanglos durch Formeln wiedergeben. Die Berechtigung hierzu kann an sich nicht bestritten werden, da ja in der organischen Chemie solche Formeln, in denen die Indices 2- und 3stellig auftreten, nichts Ungewöhnliches sind.

Einige der Körper sind zweifellos chemische Verbindungen, was schon aus ihrer Entstehung auf verschiedenem Wege folgt, abgesehen davon, dafs sie auch besonders gut krystallisieren. Ueber die anderen läfst sich noch nichts Bestimmtes sagen. Eine Strukturverschiedenheit der ihnen allen zu grunde liegenden Kieselsäuren darf aber schon jetzt als sicher betrachtet werden.

Ist die Annahme, dafs die Kieselsäure eine hochmolekulare polymere Verbindung sei, richtig, so ist ein schrittweiser Abbau zu immer einfacheren Molekularkomplexen ja durchaus natürlich. Derselbe wird auch eine gewisse Zeit beanspruchen, wobei dann Zwischenstufen, wie bei VI, 3 und VII, 2 und 3 auftreten müßten.

Bemerkenswert ist es, dafs mit grofser Regelmäfsigkeit bei den Baryumverbindungen etwa $10^0/_0$, bei den Strontiumverbindungen etwa $15^0/_0$ Wasser gefunden werden. Es scheint, als ob bei den Säuren mit mehr als 1 Mol Wasser eine Anhydrisierung, bei denen mit weniger als 1 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 eine Hydratation[1] stattfindet.

Indessen so verlockend es auch ist, derartige und andere Möglichkeiten zu erörtern, wozu die gewonnenen Ergebnisse einladen, so ist es richtiger, sie zuerst nur als Vorversuche zu behandeln. Wir beabsichtigen unter genauer Beobachtung der Vorgeschichte und des Zustandes der Kieselsäuren, der Konzentration der Laugen, der Kochzeit u. s. w. systematische Untersuchungen auszuführen und dabei die erhaltenen Körper auch krystallographisch genau bestimmen zu lassen. Dabei werden wir auch Opal, Tridymit und Quarz berücksichtigen.

---

[1] F. Mylius und F. Förster, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1096.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1903.

Verbindungen des vierwertigen Vanadins.

I. Mitteilung: Vanadylsulfate und Vanadylsulfite.

Von

J. Koppel und E. C. Behrendt.[1]

In einer kurzen Mitteilung[2] über die ersten Resultate der vorliegenden Untersuchung wurden die Gründe auseinandergesetzt, die zum näheren Studium der Verbindungen des vierwertigen Vanadins die Veranlassung gegeben hatten. Wir schrieben damals:

„Das vierwertige Vanadin bildet bekanntlich, sowohl mit Säuren, als auch mit Basen salzartige Verbindungen; es ist also ein amphoterer Elektrolyt, allerdings von besonderer Eigenart. Als Kation nämlich tritt es, soweit bisher bekannt, nur in Form des Radikals $VO^{\cdot\cdot}$, des Vanadyls auf, welches dem Uranylion $UO_2^{\cdot\cdot}$ analog ist; ein monomolekulares Anion des vierwertigen Vanadins scheint überhaupt nicht existenzfähig zu sein, denn für die bisher untersuchten wasserlöslichen Vanadite[3] ist die Zusammensetzung $R'_2V_4O_9 + aq$ ermittelt, woraus man etwa auf eine der Metawolframsäure analoge Vanadinverbindung schliefsen könnte, da man diese Körper ihrer ganzen Natur nach nicht als saure Salze betrachten kann. Das Fehlen eines nur ein Atom Vanadin enthaltenden Anions legt den Gedanken nahe, dafs das Oxyd des vierwertigen Vanadins nur sehr schwach saure Eigenschaften besitzt, und dafs erst durch eine Kondensation mehrerer Moleküle die Acidität so gesteigert wird, dafs Salzbildung mit Basen erfolgen kann. Eine Aufklärung dieser bisher nur andeutungsweise bekannten Affinitätsverhältnisse scheint ermöglicht zu sein durch die Anwendung physikalisch-chemischer

[1] Vergl. die Dissertation: E. Behrendt, Verbindungen des vierwertigen Vanadins mit Schwefelsäure und schwefliger Säure. Berlin 1902.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 3929—3936.

[3] Dieser Name scheint konsequenter zu sein als die bisher übliche Bezeichnung Hypovanadate.

Methoden, aus denen bisher für das Studium anorganischer amphoterer Elektrolyte noch kein Nutzen gezogen ist."

Inzwischen hat die fortschreitende Untersuchung nun gezeigt, dafs die Vanadite in wässeriger Lösung einer schnellen Oxydation unterliegen, so dafs keine Aussicht vorhanden war, hier auch nur einigermafsen zuverlässige Messungen ausführen zu können. Der beabsichtigte Vergleich des Vanadylkations mit dem Vanaditanion war dadurch unmöglich gemacht.

Ich kam aber schliefslich auch zu der Überzeugung, dafs physikalische Messungen an den ziemlich beständigen Vanadylsalzlösungen nicht zu wesentlich neuen Resultaten führen würden, weil die Systeme viel zu kompliziert sind. Es wird sich nämlich zeigen, dafs sowohl bei den Sulfaten, wie auch bei den Sulfiten und den Oxalaten stets mehrere Verbindungstypen vorhanden sind, die sich im festen Zustande isolieren lassen. Diese verschiedenen Verbindungsformen bestehen nun auch in der Lösung nebeneinander und dadurch wird — wenn man noch die Hydrolyse berücksichtigt — die Anzahl der möglichen Moleküle und Ionen so grofs, dafs die wenigen Daten, die man den üblichen physikalischen Messungen entnehmen kann, keinerlei sichere Schlüsse zulassen.

Deswegen habe ich mich darauf beschränkt, die Verbindungen des vierwertigen Vanadins hauptsächlich vom chemischen Standpunkte aus zu untersuchen, um so auch diese bisher wenig beachtete Wertigkeitstufe des Vanadins, näher zu charakterisieren.

Die Reduktion des fünfwertigen zu vierwertigem Vanadin.

Als Ausgangsmaterial für die ganze Untersuchung diente das käufliche Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3), das bisweilen durch Kieselsäure verunreinigt ist.

Der Übergang des fünfwertigen in vierwertiges Vanadin läfst sich in saurer Lösung durch eine grofse Anzahl von Reduktionsmitteln bewirken. Unzweckmäfsig ist natürlich die Verwendung solcher Reduktionsmittel, die das Vanadin in den dreiwertigen oder gar in den zweiwertigen Zustand überführen können (Zink, elektrolytisch entwickelter Wasserstoff). Diese Möglichkeit liegt nicht vor, bei Hydroxylaminchlorhydrat, Traubenzucker, Formalin, Alkohol, Oxalsäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, welche deswegen auch alle bereits für die Darstellung von Vanadylsalzen verwendet worden sind. Von den ge-

nannten Reduktionsmitteln wirken nun Alkohol, Chlorwasserstoffsäure, Traubenzucker und Formalin wenig energisch; Hydroxylamin wirkt sehr glatt, ist aber für gröfsere Substanzmengen zu teuer. Am zweckmäfsigsten verwendet man schweflige Säure — wenn die geringen Mengen der bei der Reduktion entstehenden Schwefelsäure in der Lösung nicht schädlich sind. Ein Überschufs dieses Reduktionsmittels kann durch Kochen und Einleiten von Kohlensäure leicht entfernt werden, was bei vielen der oben genannten Stoffe nicht der Fall ist.

Für die Untersuchung der Vanadylsulfate kam die Reduktion einer schwefelsauren Lösung des Vanadinpentoxydes oder eines Alkalivanadates in Betracht. Die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und fünfwertigem Vanadin geht hier in mäfsig verdünnten, wässerigen Lösungen — am besten in der Hitze — glatt von statten. Dagegen werden Lösungen von Pentoxyd in konzentrierter Schwefelsäure auch beim stundenlangen Einleiten von Schwefeldioxyd weder in der Kälte noch in der Hitze reduziert.

Hieraus konnte bereits geschlossen werden, dafs diese Reaktion, die durch die Gleichung $V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$ ausgedrückt wird, umkehrbar ist, und in der Tat hat sich gezeigt, dafs sich jedes Vanadylsulfat, in konzentriert schwefelsaurer Lösung auf 330° C. erhitzt, in schweflige Säure und Vanadinpentoxyd zersetzt.

Diese Tatsache ist nicht ohne Interesse wegen der neuerdings vorgeschlagenen Verwendung des Vanadinpentoxyds als Kontaktsubstanz für die Darstellung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff;[1] sie kann vielleicht zur Erklärung der Kontaktwirkung herangezogen werden.

Die Reduktion rein wässeriger Lösungen von Alkalivanadaten wird bei den Sulfiten besprochen werden.

A. Die Sulfate des vierwertigen Vanadins und ihre Mischsalze.

I. Die Vanadylsulfate.

1. Frühere Untersuchungen.

Verbindungen des Vanadylradikals mit Schwefelsäure sind zuerst von Berzelius[2] in seiner grundlegenden Untersuchung über

[1] E. de Haën, Verfahren zur Darstellung von SO_3 nach dem Kontaktverfahren: D.R.P. 128616.

[2] Berzelius, *Pogg. Ann.* 22 (1831), 1.

das Vanadin beschrieben worden. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde Vanadinpentoxyd in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Oxalsäure oder Schwefelwasserstoff reduziert, wobei Blaufärbung eintrat, und dann auf dem Sandbade völlig eingedampft. Hierbei erhielt BERZELIUS einen blauen Rückstand, der bei längerer Berührung mit Alkohol in ein sehr leichtes himmelblaues Pulver zerfiel, das die Zusammensetzung $VOSO_4.2H_2O$ [1] hatte und demnach ein wasserhaltiges neutrales Vanadylsulfat war. Dieses Salz zerfliefst nach BERZELIUS' Beobachtungen an feuchter Luft zu einem blauen Sirup, aus dem sich dann nach langem Stehen dunkelblaue Krystalle bilden, „die die gleiche Zusammensetzung wie das pulverförmige Salz haben", was allerdings in Bezug auf den Wassergehalt nicht zutreffend ist. BERZELIUS bemerkte auch bereits, dafs beim Behandeln dieser dunkelblauen Krystalle mit Schwefelsäure ein hellblaues Produkt entstand, das er als „saures Salz" bezeichnete, jedoch ohne nähere Angaben über die Zusammensetzung.

Die Existenz der neutralen und der sauren Vanadylsulfate wurde nun durch spätere Untersuchungen bestätigt und GERLAND [2] sowohl wie CROW [3] beschrieben eine gröfsere Anzahl von Hydraten der beiden Stoffe. Der erstere löste ähnlich wie BERZELIUS Vanadinpentoxyd in verdünnter Schwefelsäure, reduzierte die Lösung und dampfte diese zunächst ein, bis er einen Sirup erhielt, aus dem bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder durch weiteres Eindampfen bei 120° ein Salz der Zusammensetzung $2VOSO_4.H_2SO_4.3H_2O$ [4] in lichtblauen Nadeln auskrystallisierte, das zwar in beträchtlicher Menge aber nur sehr langsam in Wasser löslich ist und deswegen als „unlösliche Form" dieses Trihydrates bezeichnet wurde. Es gibt bei 330° Wasser ab, kann aber auch dann noch in Wasser gelöst werden. Als entsprechende „lösliche Modifikation" des sauren Sulfattrihydrats bezeichnete GERLAND eine glasartige Masse, die zurückblieb, als die wässerige Lösung des krystallisierten sauren Sulfats völlig über Schwefelsäure eingedampft wurde.

Beim Erhitzen der sirupösen Vanadylsulfatlösung in Gegenwart

---

[1] Der Übersichtlichkeit wegen sind alle älteren Formeln in der jetzt üblichen Schreibweise wiedergegeben.

[2] GERLAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 869 und **10** (1877), 2111.

[3] CROW, *Journ. Chem. Soc.* (*London*) **30** (1876), 457.

[4] Die von GERLAND viel benutzte Schreibweise $(VO_2)(SO_3)_3 + 4H_2O$ ist wenig empfehlenswert, weil sie die saure Natur des Salzes nicht zum Ausdruck bringt.

von viel Schwefelsäure auf 140—160° erhielt GERLAND das Dihydrat des sauren Vanadylsulfats $2VOSO_4.H_2SO_4 + 2H_2O$ in kleinen blauen Krystallen. Aufser diesen beiden Hydraten beschrieb er noch ein solches mit 14 Molekülen Wasser, das er erhalten haben will, als er den „Sirup", der aber nicht bis zur Krystallabscheidung abgedampft sein darf, mit starkem (nicht absolutem!) Alkohol vielfach durchknetete, bis dieser keine Blaufärbung mehr zeigte. Es blieb dann eine lichtblaue Masse von Wachskonsistenz zurück, die sich über Schwefelsäure nicht veränderte. Sie enthielt selbst nach dem Trocknen noch mehr als 5 Mol. Wasser und blieb völlig wasserlöslich. Auffällig ist an dieser Schilderung — worauf schon CROW aufmerksam machte —, dafs GERLAND hier ein saures Sulfat erhielt, während BERZELIUS bei sehr ähnlicher Arbeitsweise ein neutrales Salz erhalten hat. GERLAND allerdings erklärte diesen Widerspruch nur für scheinbar, denn er liefs starken Alkohol auf einen Sirup einwirken, während BERZELIUS das feste Sulfat mit absolutem Alkohol behandelte. Tatsächlich scheint hier aber GERLAND im Irrtum gewesen zu sein, denn weder CROW noch uns gelang die Darstellung des Hydrates mit 14 Mol. Wasser, welches dann auch in einer späteren Zusammenstellung der sauren Sulfate von GERLAND nicht mehr erwähnt wird.

Ein Pentahydrat des sauren Sulfats erhielt CROW, als er eine nach GERLAND dargestellte Vanadylsulfatlösung auf dem Wasserbade eindampfte.

Diese sauren Sulfate wurden nun von GERLAND und CROW als Ausgangsmaterial für die Darstellung der neutralen Salze benutzt. — Auf sehr merkwürdige Weise erhielt der erstere das neutrale wasserfreie Vanadylsulfat $VOSO_4$; er erhitzte nämlich eine Vanadylsulfatlösung mit viel überschüssiger Schwefelsäure „bis zum Siedepunkt" der letzteren und erhielt dabei ein graugrünes oder grünblaues Pulver der obigen Zusammensetzung, das weder beim Kochen mit Wasser noch im Rohr bei 170° in Lösung ging. Dies Produkt nahm aber beim Erhitzen im Bleibade auf 400° eine rein grünblaue Farbe an, und war sodann im Druckrohr bei 130° in Wasser löslich. Dies Neutralsulfat wurde von GERLAND als „unlösliche Modifikation" bezeichnet, im Gegensatz zu einem wasserfreien gummiartigen Produkt — der „löslichen Form" —, die entsteht, wenn man die Lösung des zuerst beschriebenen neutralen Sulfates in Wasser über Schwefelsäure völlig eindampfen läfst. Andererseits erhielt GERLAND beim Verdunsten einer solchen Sulfatlösung über

Schwefelsäure zuerst eine harzige Masse (wohl das „lösliche“ Sulfatanhydrid) die sich nach dem Befeuchten mit Wasser oder verdünntem Alkohol in gut getrockneter Luft in strahlige Krystalle der Zusammensetzung $VOSO_4.3.5H_2O$ verwandelte. Die Existenz dieses Hydrates wurde von Crow bestätigt, der es durch kurzes Behandeln eines sauren Sulfats (eines Abdampfrückstandes in schwefelsaurer Lösung) mit absolutem Alkohol darstellen konnte.[1]

Beim Verweilen des letzterwähnten Hydrats an feuchter Luft bildet sich nach Gerland unter Wasseraufnahme eine lockere Masse von $VOSO_4.6.5H_2O$.

Ein Pentahydrat endlich wurde erhalten, als das wasserfreie neutrale Sulfat mit Wasser befeuchtet, einige Wochen stehen blieb. Es bildete sich auch aus einer gröfseren Menge der Sulfatlösung, als diese monatelang bedeckt im Laboratorium stand, in zolllangen, verwachsenen tiefblauen Krystallen. Dies Pentahydrat gibt bei 100° nach Gerlands Versuchen rasch 2.5 Mol. Wasser, langsam sodann noch 1 Mol ab, während die letzten 1.5 Mol. noch nicht bei 130° ausgetrieben werden.

Merkwürdiger Weise erwähnt Gerland nicht das neutrale Disulfat, dessen Darstellung durch langes Behandeln eines sauren Sulfates mit absolutem Alkohol bereits von Berzelius beschrieben und durch Crows Versuche bestätigt wurde.

Eine nähere Betrachtung dieser älteren Angaben läfst nun erkennen, dafs die Versuchsbedingungen für die Darstellung der sauren Sulfate einerseits und der neutralen Sulfate andererseits, sowie für die Bildung der verschiedenen Hydrate nur wenig präzis ermittelt sind; vor allen Dingen ist nicht festgestellt, ob und unter welchen Verhältnissen direkt neutrale Sulfate aus den schwefelsauren Pentoxydlösungen nach der Reduktion erhalten werden können; auch scheint es allen Erfahrungen zu widersprechen, dafs man durch konzentrierte Schwefelsäure ein saures Salz in ein neutrales überführen kann. Diese Punkte waren also aufzuklären.

Soviel aber steht a priori fest, dafs die Bildung des neutralen oder des sauren Salzes aus der schwefelsauren Lösung von der Konzentration der Schwefelsäure abhängen mufs. Sicher ist ferner, dafs das Auftreten der verschiedenen Hydrate hauptsächlich von der Temperatur bedingt wird, wenngleich auch hier die Schwefelsäurekonzentration eine gewisse Rolle spielen kann. Somit mufste zuerst

---

[1] Bei längerer Einwirkung von Alkohol entsteht Dihydrat.

der Einflufs der Schwefelsäurekonzentration, sowie der wechselnden Temperatur auf die Bildung der verschiedenen Stoffe untersucht werden. Inwieweit hierbei die älteren Angaben bestätigt werden konnten, wird sich aus dem folgenden ergeben.

2. Saures Vanadylsulfat.

Aus den geschilderten Versuchen von GERLAND und CROW geht hervor, dafs das saure Sulfat aus allen Vanadyllösungen entsteht, die viel Schwefelsäure enthalten. Es fragt sich nun, wie weit mufs die Konzentration der freien Schwefelsäure vermindert werden, damit neutrales Salz entsteht? Zur Beantwortung dieser Frage wurde je 1 Mol. Vanadinpentoxyd in ca. 3, 6, 9, 12 und 31 Mol. Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch schweflige Säure reduziert und in der Wärme eingedampft. Das einfache Ergebnis war, dafs aus allen Lösungen, die mehr als 2 Mol. H_2SO_4 pro Mol. VO_2[1] enthielten, saures Sulfat entstand, während die Lösungen, die eine geringere relative Konzentration der Schwefelsäure aufwiesen, neutrales Sulfat auskrystallisieren ließen. Natürlich kann dies Verfahren zur Bestimmung der maximalen Schwefelsäurekonzentration, bei der noch Neutralsalzbildung möglich ist, auf grofse Genauigkeit keinen Anspruch machen; insbesondere wird in der Nähe dieser Maximalkonzentration wahrscheinlich ein Gebiet existieren, innerhalb dessen man neben saurem Sulfat auch neutrales Salz erhält und aufserdem wird die Maximalkonzentration auch von der Temperatur abhängen; immerhin aber genügt die obige Feststellung für alle präparativen Zwecke.

GERLANDS Versuche hatten bereits gezeigt, dafs bei gewöhnlicher Temperatur sowohl saure als auch neutrale Vanadylsulfatlösungen leicht über Schwefelsäure zu glasigen Massen einzutrocknen. Es wurde deshalb durchweg bei höheren Temperaturen gearbeitet, wo sich wasserärmere Hydrate bilden, die bekanntlich weniger zu Übersättigungserscheinungen neigen, und deswegen leichter in krystallisierter Form zu erhalten sind. So gelang es denn, sowohl das wasserfreie saure Vanadylsulfat wie auch eine Reihe von Hydraten desselben herzustellen.

---

[1] Das durch Oxydation der schwefligen Säure entstehende Molekül H_2SO_4 ist hierbei in Rechnung gezogen.

$(VO)_2H_2.(SO_4)_3 + 5H_2O$ oder $2VOSO_4.H_2SO_4 + 5H_2O$ ist bereits von CROW beschrieben worden. Zur Darstellung des Salzes wurde in Anlehnung an letzteren 1 Mol. Vanadinpentoxyd in mehr als 3 Mol. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt, hierauf mit schwefliger Säure reduziert, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei schied sich ein blaues mikrokrystallinisches Salz aus, das wegen seiner grofsen Löslichkeit mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann; es ist daher am zweckmäfsigsten, die Lösung soweit wie irgend möglich zu konzentrieren, den ausgeschiedenen Stoff durch einen Goochtiegel mit starker Asbestlage scharf abzusaugen, den Rückstand auf Ton über Schwefelsäure zu trocknen, hernach mit Äther zu waschen und von neuem zu trocknen.

Eine Reihe von Präparaten (I bis IV), bei deren Herstellung pro Molekül V_2O_5 je 6, 9, 12 und 31 Mol. Schwefelsäure verwendet waren, wurden analysiert; die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Berechnet für $(VO)_2.H_2(SO_4)_3+5H_2O$	%	Gefunden % I.		II.		III.		IV.	
$2VO_2$ = 166.40	32.29	32.31	32.28	32.02	32.08	32.72	32.84	32.52	32.37
$3SO_3$ = 240.18	46.69	46.71		46.63	46.47				
$6H_2O$ = 108.10	21.02	20.98		21.35	21.50[1]				
514.68	100.00								

Unter dem Mikroskop zeigt das Pentahydrat hellblaue Tafeln von etwa quadratischem Umrifs; es ist leicht wasserlöslich, doch wurde seine Löslichkeit nicht festgestellt, weil es von Wasser in der weiterhin beschriebenen Weise gespalten wird. Bei 100° läfst es sich aus Schwefelsäure umkrystallisieren; an der Luft ist es zerfliefslich.

Das elektrische Leitvermögen einer Lösung des Pentahydrats wurde nach der üblichen Methode von KOHLRAUSCH festgestellt.

Leitvermögen von $2VOSO_4.H_2SO_4.5H_2O$ bei 25°.[2]

φ	$\varkappa$	Λ
3200	0.01937	619.8
6400	0.01001	640.1
12800	0.006113	782.4
25600	0.003336	854.0
51200	0.001896	970.8
102400	0.001062	1087.4

[1] Alle angegebenen Werte für Wasser sind aus der Differenz berechnet, meistens aus Mittelwerten.

[2] In dieser und in allen folgenden Tabellen des Leitvermögens ist φ die Anzahl der Kubikzentimeter in denen 1 Mol. der Substanz gelöst ist; $\varkappa$ ist das spezifische und Λ das molekulare Leitvermögen.

Des Vergleiches wegen wurde auch das Leitvermögen einer Lösung von 2 Mol. $VOSO_4$ + 1 Mol. H_2SO_4 festgestellt. Wie zu erwarten war, erwies es sich als ebenso grofs wie die Leitfähigkeit des sauren Sulfats in entsprechender Verdünnung. Die Abweichungen (kleiner als 1 %) erklären sich aus Versuchsfehlern.

Leitfähigkeit eines Gemisches von 2 Mol. $VOSO_4 + 2H_2O$ und 1 Mol. H_2SO_4.

φ	$\varkappa$	Λ
3200	0.01932	618.3
6400	0.01009	645.8
12800	0.006123	783.4
25600	0.003340	855.1
51200	0.001907	976.2
102400	0.001058	1083.3

$(VO)_2.H_2.(SO_4)_3 + 3H_2O$ oder **$2VOSO_4.H_2SO_4 + 3H_2O$** wird nach Gerland erhalten, wenn man die stark schwefelsaure Vanadylsulfatlösung bei 125° eindampft (Präp. I und II) oder wenn man eine warme konzentrierte wässerige Lösung des sauren Sulfats mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und stehen läfst (Präp. III). Das Salz kann mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Die folgenden Analysen der nach Gerlands Methode hergestellten Präparate bestätigen des letzteren Angaben.

Berechnet für $(VO)_2H_2(SO_4)_3.3H_2O$ %		Gefunden % I.		II.		III.	
$2VO_2$ = 166.4	34.77	34.55	34.41	35.04	34.60	34.64	34.54
$3SO_3$ = 240.1	50.17			50.16	50.24		
$4H_2O$ = 72.1	15.06			14.80	15.16		
478.6	100.00						

Dies Trihydrat ist dem Pentahydrat in Aussehen und Verhalten sehr ähnlich.

$(VO)_2.H_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ oder **$2VOSO_4.H_2SO_4 + 2H_2O$** entsteht nach Gerland beim Eindampfen einer stark schwefelsauren Vanadylsulfatlösung bei 140—160°. Diese Angabe konnten wir bestätigen, auch zeigte sich, dafs man dasselbe Salz beim längeren Erhitzen des Pentahydrats auf 150° erhalten kann (Präp. II).

Für $2VOSO_4.H_2SO_4.2H_2O$ berechnet sich:

$VO_2 = 36.13\,\%$ $\quad SO_3 = 52.14\,\%$ $\quad H_2O = 11.73\,\%$

Berechnet %		Gefunden % I.	II	III.	
$2VO_2$ = 166.4	36.13	35.93	35.87	36.20	36.04

Wenn man die schwefelsaure Vanadylsulfatlösung bei etwa 175° indampft oder das Pentahydrat bei dieser Temperatur trocknet, so rhält man ein Semihydrat $(VO)_2H_2.(SO_4)_3.0.5H_2O$ oder $2VOSO_4$. $L_2SO_4. + 0.5H_2O$, wie die folgenden Vanadinbestimmungen zeigen.

Berechnet für $(VO)_2H_2(SO_4)_3.0.5H_2O$	%	Gefunden % I.	II.	
$2VO_2$ = 166.4	38.37	38.30	38.23	38.34

Der Stoff ist sandig, grünblau, in Wasser sehr langsam lös-.ch. Unter dem Mikroskop lassen sich viereckige Tafeln erkennen.

Das wasserfreie Salz $(VO_2)_2.(SO_3)_3$, welches ebenso wie das ;emihydrat bisher unbekannt war, wurde dargestellt, indem ein Iydrat des sauren Sulfats bei 200° C. bis zur Gewichtskonstanz etrocknet wurde (I. Präparat), fernerhin beim Erhitzen einer Lösung on 5 g des sauren Pentahydrats mit 20 ccm konzentrierter Schwefel-äure auf etwa 190° C. (II. Präparat). Der Stoff scheidet sich ann am Boden der Schale ab; vermöge seiner Schwerlöslichkeit üſst er sich bequem für die Analyse vorbereiten.

Berechnet für $(VO_2)_2(SO_3)_3$	%	Gefunden %		
$2VO_2$ = 166.4	40.93	41.08	40.84	40.56
$3SO_3$ = 240.1	59.07	59.33		
406.5	100.00			

Das wasserfreie saure Sulfat, welches als Anhydrid des in allen ıuren Sulfaten vorhandenen Komplexes $(VO)_2H_2(SO_4)_3$ betrachtet erden kann, ist ein grünes, sandiges, in Wasser schwer lösliches ulver. Es krystallisiert in quadratischen Tafeln, die nur unter dem :ikroskop erkennbar sind.

Es ergibt sich also, dafs man die sauren Sulfate erhalten kann, enn man Vanadinpentoxyd in mehr als 3 Mol. Schwefelsäure löst, əduziert und eindampft.

Auf dem Wasserbade resultiert dann das Salz mit 5 Mol. Vasser, bei 125° C. ein Trihydrat, bei 150° C. ein Körper mit ! Mol. Wasser, bei 175° C. ein Salz mit 0.5 Mol. Wasser. Bei .90° C. erhält man beim Eindampfen der Lösung wasserfreies saures Sulfat. Dieselben Stoffe kann man durch sukzessives Entwässern les wasserreichsten Hydrates bei geeigneten höheren Temperaturen erhalten.

3. Neutrales Vanadylsulfat.

Aus den jetzt bekannten Tatsachen läfst sich ableiten, dafs Berzelius sein neutrales Vanadylsulfatdihydrat aus einem sauren Salz durch Behandlung mit absolutem Alkohol gewonnen hat; er selbst scheint sich allerdings dieses Umstandes nicht bewufst gewesen zu sein. Crow dagegen erkannte, dafs die sauren Salze unter dem Einflusse von Alkohol Schwefelsäure abspalten und benutzte dies Verfahren mit Erfolg zur Darstellung mehrerer neutraler Sulfate. Einen anderen Weg hatte vorher schon Gerland eingeschlagen, dem es gelungen war, „durch längeres Erhitzen eines wasserfreien sauren Sulfats mit konzentrierter Schwefelsäure auf den Siedepunkt derselben" ein wasserfreies neutrales Sulfat darzustellen.

Allerdings befand Gerland sich in Bezug auf die Temperaturangaben im Irrtum, denn sämtliche Sulfate zersetzen sich, wie bereits bemerkt, beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure bei ca. 330° C. in Vanadinpentoxyd und schweflige Säure. Dagegen kann man tatsächlich beim Erhitzen eines sauren Sulfats mit konzentrierter Schwefelsäure auf 260° C. ein wasserfreies neutrales Salz erhalten. Bei dieser Temperatur entsendet allerdings die Schwefelsäure bereits dichte weifse Nebel, ohne indessen zu sieden.

Dieser Übergang eines sauren Salzes in die neutrale Verbindung in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure ist ziemlich merkwürdig; er kann nur so gedeutet werden, dafs oberhalb einer gewissen Temperatur saures Sulfat überhaupt nicht mehr existenzfähig ist. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dafs auch durch trockenes Erhitzen eines sauren Vanadylsulfats bei 260° C. die Umwandlung, d. h. die Abgabe von Schwefelsäure erfolgt. So wurden 10 g eines sauren Sulfats zuvörderst nach und nach auf 200° C. erhitzt, wobei durch Lackmuspapier die Reaktion der entstehenden Dämpfe geprüft wurde. Bis 190° C. entwich Wasser, dann hörte das Entweichen von Dämpfen auf, um bei 220° C. wieder zu beginnen. Das Lackmuspapier wurde nunmehr deutlich gerötet, ein Beweis, dafs Schwefelsäure entwich. Dabei ging die bei 200° C. grüne Farbe nach und nach in die graugrüne Farbe des wasserfreien neutralen Salzes über, welches wahrscheinlich bei 260° C. fertig gebildet ist.

Die Analysen der erhaltenen Produkte zeigten den allmählichen Übergang:

emperatur in °C.	Gef. in % VO_2	Theoret. Werte % VO_2.
220	41.89	für das wasserfreie saure Sulfat
225	42.76	$(VO_2)_2.(SO_3)_3.40.93\,VO_2)$
230	44.88	für d. wasserfr. neutrale Sulfat
235	45.88	$VOSO_4.50.96\,VO_2$.
240	47.12	

Ganz vollständig ist auch bei 240° die Schwefelsäure noch nicht ıtwichen.

Theoretisch endlich am interessantesten ist der Zerfall der ıuren Sulfate unter der Einwirkung des Wassers in Neutralsalz nd Schwefelsäure, den wir im Anschlufs an eine nicht weiter erlärte Beobachtung Crows feststellen konnten. Ebenso wie man ıs neutrale Sulfat durch Schwefelsäure in das saure Salz überihren kann, ist es auch möglich, die letzteren durch Wasser zu ›alten. Dies geschieht z. B., wenn man ein saures Salz an der uft zerfliefsen läfst. Wir haben es also mit der einfachen umkehrıren Reaktion

$$2(VOSO_4.xH_2O) + H_2SO_4 = 2VOSO_4.H_2SO_4 + 2xH_2O$$

tun, die dann auch den bereits besprochenen Einflufs der rela'en Konzentration der Schwefelsäure auf die Bildung der sauren er neutralen Sulfate völlig aufklärt.

Nachdem die Natur dieser Reaktion erkannt war, bereitete es ch keine Schwierigkeiten mehr, die neutralen Sulfate direkt aus r schwefelsauren Pentoxydlösung darzustellen, was bei den früheren ıtersuchungen nicht geglückt war. Die direkte Gewinnung der ıutralsalze gelingt, wie bereits erwähnt, wenn man auf 1 Mol. V_2O_5 ›niger als 3 Mol. Schwefelsäure anwendet.

Aufser dem wasserfreien, neutralen Sulfat sind bereits früher › Hydrate mit 6.5, 5, 3.5, 2 und 1.5 Molekülen Wasser beschrieben ›rden, deren Existenz wir bestätigen konnten. Für eine Anzahl rselben haben wir bequemere direkte Darstellungsmethoden auffunden, sodafs nunmehr die Bildungsbedingungen der verschieınen Hydrate als festgestellt gelten können.

$VOSO_4 + 6.5H_2O$ ist bereits von Gerland dargestellt worden, ›r beim Stehenlassen von Krystallen der Zusammensetzung $OSO_4 + 3.5H_2O$ an der Luft bemerkte, dafs die Masse derselben ckerer wurde, wobei sie in ein Salz mit 6.5 Mol. Wasser übergingen.

Diese Tatsache wurde bestätigt. Sicherer und bequemer erhält an das Salz, wenn man 1 Mol. Vanadinpentoxyd mit weniger als

3 Mol. Schwefelsäure versetzt, die verdünnte Lösung durch schweflige Säure reduziert und über Schwefelsäure eindampft. Nach etwa drei Tagen scheiden sich aus der sehr dunklen konzentrierten Lösung tiefblaue Krystalle aus, die aus der Mutterlauge herausgenommen und mit Filtrierpapier getrocknet werden (II. Präparat). Viele von ihnen enthalten Einschlüsse von Mutterlauge, sie müssen deswegen zerrieben und nochmals getrocknet werden. Die Mutterlauge, aus der die Krystalle entfernt sind, verwandelt sich über Schwefelsäure bald in einen Krystallbrei, aus dem durch scharfes Absaugen das gleiche Hydrat erhalten werden kann (Präp. III). Die Zusammensetzung dieses Stoffes ergibt sich aus den folgenden Analysenzahlen:

Berechnet für $VOSO_4.6.5H_2O$		%	Gefunden % I.		II.		III.	
VO_2 =	83.20	29.66	30.27	30.14	29.54	29.87	30.01	29.90
SO_3 =	80.05	28.53			28.54	28.40	28.28	28.54
$6.5H_2O$ =	117.30	41.81			41.92	41.73	41.71	41.56
	280.55	100.00						

Die Verbindung krystallisiert in drusenartig vereinigten prismatischen Krystallen von dunkelblauer Farbe, die an trockener Luft verwittern.

$VOSO_4.5H_2O$ erhielt GERLAND aus dem mit Wasser befeuchteten Sulfatanhydrid nach wochenlangem Stehen (wo?) oder aus einer gröfseren Menge der neutralen Sulfatlösung „in zolllangen, verwachsenen, tiefblauen Krystallen“, als die Lösung mehrere Monate lang bedeckt im Laboratorium stand. Es ist nicht gelungen, diese wenig präzisierten GERLANDschen Versuchsbedingungen zu reproduzieren. Dagegen erhielten wir das Pentahydrat, als wir eine eigentümliche, bereits von CROW erwähnte, aber nicht näher untersuchte Erscheinung verfolgten. Wenn man ein wasserhaltiges saures Sulfat (etwa das Pentahydrat) an der Luft stehen läfst, so zerfliefst es bald teilweise zu einer dunkelblauen Lösung und aus dieser scheiden sich dunkelblaue, gut ausgebildete Kryställchen ab, die nach dem Abgiefsen der sauren Mutterlauge durch Schlämmen mit Alkohol von unverändertem sauren Sulfat befreit und sodann mit Äther getrocknet werden können. Es bewirkt hier also das aus der Luft aufgenommene Wasser eine Spaltung des sauren Sulfats. Unzweckmäfsig ist es, das letztere direkt zu befeuchten, weil dadurch die Krystallisation verzögert wird.

Die folgenden Analysen zeigen, dafs auf die beschriebene Weise das neutrale Pentahydrat entsteht:

Berechnet für $VOSO_4.5H_2O$ %			Gefunden % I.		Gefunden % II.	
VO_2 =	83.20	32.84	32.65	32.92	32.53	32.92
SO_3 =	80.05	31.60	31.84	31.62		
$5H_2O$ =	90.10	35.56	35.51	35.46		
	253.35	100.00				

Der Stoff krystallisiert in mehreren Millimetern grofsen länglich-rechteckigen Krystallen; in Wasser ist er leicht, in Alkohol schwerer löslich. Bei längerem Liegen an der Luft verwittert er.

$VOSO_4 . 3.5H_2O$ stellte GERLAND dar, indem er eine Lösung des neutralen Sulfatanhydrids über Schwefelsäure verdunsten liefs, die entstandene harzartige Masse mit Wasser oder verdünntem Alkohol befeuchtete und an der Luft stehen liefs, worauf nach mehreren Wochen ein Konglomerat strahliger blauer Krystalle entstand. — Dasselbe Hydrat erhielt CROW, als er ein saures Sulfathydrat kurze Zeit mit absolutem Alkohol behandelte. Es gelang uns nicht, GERLANDS Resultate zu bestätigen, weil aus der Sulfatlösung stets das Hydrat mit $6.5H_2O$ auskrystallisierte, aber kein Sirup entstand. Dagegen erhielten wir das gesuchte Hydrat als ultramarinblaues, mikrokrystallinisches Pulver, als wir eine möglichst neutrale Vanadylsulfatlösung bei ca. 80° eindampften. Folgendes sind die Analysendaten:

Berechnet für $VOSO_4.3.5H_2O$ %			Gefunden % I.		Gefunden % II.	
VO_2 =	83.2	36.76	36.94	36.84	36.83	37.01
SO_3 =	80.05	35.37	35.47	35.87	35.67	35.38
$3.5H_2O$ =	63.05	27.87	27.59			27.61
	226.30	100.00				

Dieses Hydrat läfst sich bei 80° C. aus Wasser umkrystallisieren, über Schwefelsäure ist es wegen Bildung des Salzes mit 6.5 Mol. Wasser nicht umkrystallisierbar. Durch Eindampfen einer neutralen Vanadyllösung auf dem Wasserbade konnte das Hydrat nicht absolut rein gewonnen werden, da sich an den Wänden der Schale unter Einwirkung überhitzter Dämpfe ein neutrales niederes Hydrat ausschied, am Boden ein tiefblaues Salz auftrat.

Trocknet man dieses Hydrat bei 90° oder dampft man bei dieser Temperatur eine Vanadylsulfatlösung ein, so erhält man einen dunkel-

blauen krystallinischen Stoff, der nur noch 3 Mol. Wasser enthält. Die Analysen gaben die folgenden Zahlen:

Berechnet für			Gefunden %			
$VOSO_4.3H_2O$ %			I.		II.	
VO_2 =	83.20	38.28	37.86	38.38	37.87	38.16
SO_3 =	80.05	36.84	37.29	37.27	36.99	36.90
$3H_2O$ =	54.05	24.88	24.85			24.94
	217.30	100.00				

Die wasserärmeren Hydrate des neutralen Sulfats, die sich oberhalb 90° bilden, zeichnen sich den wasserreicheren Hydraten gegenüber durch wesentlich hellere Färbung aus.

So erhält man z. B. durch Trocknen eines wasserreichen Hydrats bei 100° oder durch Eindampfen einer Sulfatlösung auf dem Wasserbade ein in hellblauen mikroskopischen Tafeln krystallisierendes Produkt, dessen Zusammensetzung

$$VOSO_4.2.5H_2O$$

ist. Als chemisches Individuum charakterisiert es sich durch seine Färbung. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

Berechnet für			Gefunden %				
$VOSO_4.2.5H_2O$ %			I.		II.		III.
VO_2 =	83.20	39.94	40.08	40.08	39.77	40.22	39.82

Entgegen diesem Befund gab Gerland an, dafs das Pentahydrat bei 100° ein Hydrat mit $1.5H_2O$ hinterläfst, während wir eine so weitgehende Entwässerung erst bei 125° feststellen konnten. Das letzte Molekül Wasser bleibt im neutralen Sulfat auch noch bei 150°. Das entstehende Produkt — $VOSO_4.H_2O$ — ist schmutziggrün gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Wie man sieht, ist es uns also nicht gelungen, durch Eindampfen der Sulfatlösung bei verschiedenen Temperaturen oder durch direktes Entwässern der Hydrate jenes Dihydrat zu erhalten, das bereits Berzelius und Crow in Händen hatten. — Beide stellten es durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf saure Vanadylsulfate dar und auf diesem Wege bereiteten wir es gleichfalls. Es wurde zu diesem Zwecke das saure Pentahydrat mit absolutem Alkohol so lange geschüttelt, bis derselbe keine intensive Blaufärbung mehr annahm. Das entstehende Produkt, **$VOSO_4.2H_2O$**

ist lichtblau, und durch das Mikroskop erkennt man gut ausgebildete rhombische Tafeln. Folgendes sind die Analysenergebnisse:

Berechnet für $VOSO_4.2H_2O$	%	Gefunden % I.		II.	
VO_2 = 83.20	41.76	42.32	42.27	42.09	41.99
SO_3 = 80.05	40.17	40.02	40.38		
$2H_2O$ = 36.00	18.07	17.66	17.35		
199.25	100.00				

Dieses Hydrat ist sehr langsam aber reichlich in Wasser löslich; 100 g der bei 19° gesättigten Lösung enthalten 24.3 g des Hydrats.

Zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens des neutralen Sulfats wurde das Dihydrat verwendet; die Ergebnisse zweier Versuchsreihen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. $\varkappa$ ist die spezifische, Λ die molekulare Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit von $VOSO_4 + 2H_2O$.

φ	$\varkappa$ I.	Λ	$\varkappa$ II.	Λ
3200	0.003227	103.3	0.003218	103.0
6400	0.001935	123.8	0.001939	124.1
12800	0.001139	145.8	0.0001144	146.4
25600	0.0006726	172.2	0.0006752	172.9
51200	0.0004200	215.1	0.0004221	216.1

Das allen beschriebenen Hydraten zu grunde liegende **wasserfreie neutrale Vanadylsulfat $VOSO_4$** ist bereits von Gerland durch Erhitzen des sauren Sulfats mit konzentrierter Schwefelsäure „bis zum Kochpunkt" der letzteren dargestellt worden. Dafs diese Temperaturangabe Gerlands unzutreffend ist, weil in siedender Schwefelsäure Oxydation zu Vanadinpentoxyd eintritt, wurde bereits oben betont, ebenso, dafs das wasserfreie neutrale Salz bereits bei etwa 260° gebildet wird. Dasselbe Produkt erhält man beim trockenen Erhitzen eines neutralen oder sauren Sulfathydrats auf diese Temperatur. Gefunden wurden in verschiedenen Präparaten die folgenden Werte:

Berechnet für $VOSO_4$	%	Gefunden % I.		II.		III.		IV.	
$2VO_2$ = 166.4	50.96	50.67	50.75	50.51	50.02	50.61	50.93	50.77	50.81
$2SO_3$ = 160.1	49.04							49.04	49.29
326.5	100.00								

Das Sulfatanhydrid ist grau gefärbt und mikrokrystallinisch; in Wasser — selbst in kochendem — löst es sich nur langsam.

Bei der Betrachtung der hier beschriebenen Hydrate des neutralen Sulfats, sowie der zu ihrer Herstellung benützten Methoden drängt sich die Frage auf, ob alle diese Hydrate chemische Individuen oder zum Teil auch vielleicht nur partielle Entwässerungsprodukte, d. h. Gemische seien. Eine einwandfreie Entscheidung wäre nur auf Grund einer umfassenden Gleichgewichtsuntersuchung möglich. Die Ausführung derselben unterblieb aber aus verschiedenen Gründen, besonders auch deswegen, weil die Resultate in keinem Verhältnis zu der aufgewendeten Zeit und Arbeit stehen würden.

Einige Klarheit über die angeregte Frage erhält man schon durch eine kritische Betrachtung der angeführten Versuche. Von den dunkelblauen Sulfaten sind $VOSO_4.6.5H_2O$, $VOSO_4.5H_2O$, $VOSO_4.3.5H_2O$ als Individuen zum Teil durch ihre Krystallform, zum Teil dadurch legitimiert, dafs sie von verschiedenen Chemikern nach ganz abweichenden Methoden gewonnen worden sind; ein Gleiches gilt für das Dihydrat wegen seiner eigenartigen Darstellungsweise. Ebenso ist das Hydrat $VOSO_4.2.5H_2O$ als Individuum zu betrachten, da es als erstes der hellblauen Sulfate auftritt, nur 10° oberhalb einer Temperatur, bei der noch ein dunkelblaues Salz (mit $^1/_2$ Mol. H_2O mehr) gebildet wird.

Dagegen läfst sich nichts Bestimmtes über die Hydrate mit $3H_2O$ — $1.5H_2O$ — und $1\ H_2O$ aussagen; ihre Darstellung erfolgte bei willkürlich gewählten Temperaturen und die Möglichkeit erscheint nicht ausgeschlossen, dafs sie keine chemischen Individuen sind.

Über die Bildungs- und Stabilitätsverhältnisse der einfachen Sulfate ergibt sich aus den vorstehenden Erörterungen folgendes: Aus allen Lösungen, in denen das Verhältnis $VO_2:H_2SO_4$ gröfser als 1:1.5 ist, resultieren bis gegen 200° etwa saure Sulfate; ist das Verhältnis kleiner, so entstehen neutrale Salze. Die ersteren können durch Wasser und Alkohol bei niederen Temperaturen oder durch Erhitzen auf ca. 260° in die letzteren übergeführt werden. Oberhalb 260° ist saures Vanadylsulfat auch in Gegenwart von Schwefelsäure nicht mehr beständig. Beim Siedepunkt der konzentrierten Schwefelsäure findet in schwefelsauren Lösungen eine Oxydation des vierwertigen zum fünfwertigen Vanadin statt.

II. Die Mischsalze des Vanadylsulfats.

1. Frühere Untersuchungen.

Trotz mannigfaltiger Versuche war es bisher nicht gelungen, Mischsalze (Doppelsalze oder komplexe Salze) des Vanadylsulfats mit Alkalisulfaten herzustellen. BERZELIUS liefs eine Mischung von Kaliumsulfat und Vanadylsulfat zu einem dünnen Sirup verdunsten und übergofs diesen mit Alkohol, wobei ein lichtblauer Stoff ausfiel, der nach dem nochmaligen Lösen in Wasser zu einer gummiartigen Masse eintrocknete, welche nicht analysiert wurde. GERLAND versuchte in der Weise Doppelsalze darzustellen, dafs er saures oder neutrales Vanadylsulfat mit äquimolekularen Mengen Alkalisulfaten in Schwefelsäure löste und bei verschiedenen Temperaturen (z. B. bei 120° und bei 180—200°) eindampfte. Es resultierten dabei Substanzen, in denen das Verhältnis des Vanadins zum Alkalimetall wechselte und nicht einfachen Zahlen entsprach. Trotzdem sprach er sich bestimmt für die Existenz von Doppelsalzen aus, obgleich er sie nicht beweisen konnte. GERLANDS Mifserfolge sind nicht erklärlich, denn uns gelang die Darstellung von Mischsalzen nach der gleichen Methode ohne weiteres.

Die Tatsache, dafs die Sulfate des vierwertigen Vanadins bei niederen Temperaturen leicht sirupöse Lösungen bildeten und schlecht krystallisierten, liefs das Gleiche von den Mischsalzen erwarten, und so wurde denn bei der Darstellung dieser Verbindungen ausschliefslich bei höheren Temperaturen gearbeitet. Der Erfolg war, dafs es gelang, zwei Reihen von Mischsalzen darzustellen, die eine vom Typus $R_2SO_4.2VOSO_4 + xH_2O$, die andere vom Typus $R_2SO_4.VOSO_4 + xH_2O$.

2. Mischsalze vom Typus $R_2SO_4.2VOSO_4 + xH_2O$.[1]

Das durchweg angewendete Verfahren zur Darstellung dieser Stoffe war folgendes: Ein Alkalimetavanadat wurde in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure reduziert; hierauf wurden 2—3 Mol. — also jedenfalls ein Überschufs — des betreffenden Alkalisulfats hinzugefügt und das

[1] Formell können diese Verbindungen als Alkalisalze der „Säure" $H_2SO_4.2VOSO_4$, also des sauren Vanadylsulfates betrachtet werden. Für die materielle Zusammengehörigkeit konnten Beweise nicht erbracht werden.

Ganze soweit wie möglich auf dem Wasserbade und sodann bei höherer Temperatur vorsichtig eingedampft, bis eine reichliche Abscheidung der betreffenden Mischsalze in Form hellblauer, mikrokrystallinischer Pulver erfolgt war. Um die Verbindungen von Schwefelsäure zu befreien, gossen wir die ganze Masse nach dem Erkalten in viel kaltes Wasser, in dem die wasserarmen Mischsalze nur langsam löslich sind; sodann wurden sie abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen; schliefslich erfolgte noch Trocknung über konzentrierter Schwefelsäure.

α) Ammoniumsulfatdivanadylsulfat $(NH_4)_2SO_4 . 2VOSO_4 . H_2O$.

Die Darstellung dieses Stoffes wird genau in der soeben beschriebenen Weise ausgeführt. Wegen der grofsen Löslichkeit von Ammonsulfat in konzentrierter Schwefelsäure ist nur bei sehr starkem Einmengen der Lösungen Gefahr vorhanden, dafs das ausgeschiedene Mischsalz durch Ammoniumsulfat verunreinigt ist. Man erhält übrigens dieselbe Verbindung auch, wenn man in der beschriebenen Weise ohne besonderen Zusatz von Ammonsulfat arbeitet; innerhalb gewisser, ziemlich weiter Grenzen also ist seine Bildung von dem Verhältnis Ammonsulfat : Vanadylsulfat unabhängig. Von vier Präparaten wurden zahlreiche Analysen ausgeführt, aus denen sich die oben angegebene Zusammensetzung des Stoffes ergab.

	Berechnet %		Gefunden %							
			I.		II.		III.		IV.	
$2VO_2$	= 166.42	34.91	34.84	34.93	35.13	35.15	34.69	34.79	34.64	34.59
							34.89		34.91	
$3SO_3$	= 240.18	50.37	50.23	50.53	50.56	50.35	50.75	50.80		
$(NH_4)_2O$	= 52.14	10.94	10.44	11.13	10.67	10.65	10.95			
H_2O	= 18.02	3.78		4.22	3.75		3.49			
	476.76	100.00								

Dampft man die vom Mischsalz abgegossene Mutterlauge oberhalb 100° weiter ein, so erhält man meist ein durch Ammonsulfat verunreinigtes Produkt, das aber durch wiederholtes Auswaschen gereinigt werden kann.

Das Ammoniumsulfatdivanadylsulfat krystallisiert in hellblauen mikroskopischen, gut ausgebildeten Tafeln von quadratischem Umrifs. An trockener Luft ist es durchaus beständig, an feuchter Luft zerfliefst es. Wie bereits bemerkt, löst es sich sehr langsam, aber reichlich in Wasser. Die wässerige Lösung trocknet bei gewöhn-

licher Temperatur über Schwefelsäure zu einer dunkelblauen, glasigen Masse ein; unter denselben Verhältnissen wurde aus schwefelsaurer Lösung ein Gemisch mehrerer Stoffe erhalten. Dagegen läfst sich das Mischsalz aus schwefelsaurer Lösung oberhalb 100° umkrystallisieren; bei Anwendung von Wasser gelingt dies nicht.

Im Hinblick auf die leichte Spaltbarkeit des sauren Vanadylsulfats durch verschiedene Agenzien sollten auch Versuche gemacht werden, das Ammoniumsulfatdivanadylsulfat durch Abspaltung von Vanadylsulfat in eine Verbindung vom Typus $R_2SO_4.VOSO_4$ überzuführen. Dies gelang jedoch weder durch Einwirkung von Wasser, noch durch absoluten Alkohol, ebensowenig konnten wir die letztere Verbindung erhalten, als eine Lösung des Salzes $(NH_4)_2SO_4.2VSO_4.H_2O$ unter Zusatz von 3 Mol. Ammonsulfat über Schwefelsäure eingedampft wurde.

Dagegen gelingt die Darstellung von $(NH_4)_2SO_4.VOSO_4$, wenn man auf die konzentrierte neutrale Lösung von $(NH_4)_2SO_4.2VOSO_4.H_2O$ Alkohol einwirken läfst. Diese Reaktion wird weiterhin noch näher besprochen werden.

Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens von $(NH_4)_2SO_4.2VOSO_4.H_2O$ ergab die folgenden Zahlen:

Leitfähigkeit von $(NH_4)_2SO_4.2VOSO_4 + 1H_2O$.

	I.		II.	
φ	$\varkappa$	Λ	$\varkappa$	Λ
3200	0.01330	425.6	0.01334	426.8
6400	0.007735	495.0	0.007719	494.0
12800	0.004325	553.6	0.004322	553.2
25600	0.002486	636.4	0.002486	636.4
51200	0.001477	754.3	0.001472	754.6
102400	0.000787	805.7	0.000784	802.5

Trocknet man das Ammonsulfatdivanadylsulfatmonohydrat bei 175° bis zur Gewichtskonstanz, so wird alles Wasser ausgetrieben und es verbleibt:

$$(NH_4)_2SO_4.2VOSO_4.$$

Berechnet: $VO_2 = 36.29\%$; gefunden: $VO_2 = 36.40\%$.

β) Natriumsulfatdivanadylsulfat, $Na_2SO_4.2VOSO_4 + 2.5H_2O$.

Zur Darstellung dieses Stoffes aus Natriummetavanadat verfährt man genau in der oben angegebenen Weise. Die Analysen zweier Präparate ergaben folgende Zahlen:

		Berechnet %		Gefunden % I.		Gefunden % II.		
$2 VO_2$	=	166.42	32.39	32.56	32.30	32.31	32.53	32.55
$3 SO_3$	=	240.18	46.75	46.79	46.84	46.04	46.16	
Na_2O	=	62.10	12.10	12.44	11.62	11.79	11.63	
$2.5 H_2O$	=	45.02	8.76	9.00	8.96	9.62	9.75	
		513.72	100.00					

Das Natriumsalz krystallisiert in gut ausgebildeten mikroskopischen, hellblauen Tafeln und ist in seinen sonstigen Eigenschaften dem Ammonsalz sehr ähnlich. Aus Schwefelsäure läfst es sich bei 100° umkrystallisieren. Das elektrische Leitvermögen in verschiedener Verdünnung ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Leitfähigkeit von $Na_2SO_4.2 VOSO_4 + 2.5 H_2O$.

	I.		II.	
φ	$\varkappa$	Λ	$\varkappa$	Λ
3200	0.01263	404.1	0.01268	405.7
6400	0.007258	464.1	0.007281	465.9
12800	0.004351	556.9	0.004359	557.5
25600	0.002477	634.1	0.002486	636.4
51200	0.001423	728.5	0.001423	728.5
102400	0.0008058	825.1	0.0008064	825.7

Ein wasserfreies Natriumvanadylsulfat wurde durch Trocknen des Hydrats bei 175° bis zur Gewichtskonstanz dargestellt.

Für $Na_2SO_4.2 VOSO_4$ berechnet sich $VO_2 = 35.50$, gefunden wurde $VO_2 = 35.34\%$ und 35.70%.

γ) Kaliumsulfatdivanadylsulfat, $K_2SO_4.2 VOSO_4$,

wurde aus Kaliummetavanadat in der angegebenen Weise dargestellt. Folgendes sind die Analysenwerte:

Berechnet für $K_2SO_4.2 VOSO_4$ %			Gefunden % I.			Gefunden % II.		
$2 VO_2$ =	166.42	33.22	33.31	33.38	33.65	33.15	33.01	33.24
$3 SO_3$ =	240.18	47.97	48.42	48.61		47.81	47.94	
K_2O =	94.27	18.81		18.72		18.58		
	500.87	100.00						

Die Verbindung ist äufserlich und im Verhalten dem Ammonsalz sehr ähnlich; sie ist in Wasser leicht löslich.

Folgendes sind die Werte für das Leitvermögen bei verschiedener Konzentration:

Leitfähigkeit von $K_2SO_4.2VOSO_4$.

	I.		II.	
φ	$\varkappa$	$\varLambda$	$\varkappa$	$\varLambda$
3200	0.01741	557.1	0.01737	556.1
6400	0.009948	622.8	0.009948	622.8
12800	0.005592	715.7	0.005591	715.7
25600	0.003072	786.4	0.003072	786.4
51200	0.001679	859.6	0.001679	859.6
102400	0.000902	923.3	0.000904	926.1

3. Mischsalze des Vanadylsulfats vom Typus $R_2SO_4.VOSO_4.xH_2O$.

Die aufsergewöhnliche Zusammensetzung der bisher beschriebenen Mischsalze legte die Vermutung nahe, dafs neben diesen noch Verbindungen vom normalen Typus $R_2SO_4.VOSO_4.xH_2O$ existenzfähig wären. Es ist nun bei der Besprechung des Ammoniumsulfatdivanadylsulfalts (S. 172) erwähnt worden, dafs es nicht gelingt, aus diesem Salz durch Wasser oder Alkohol Vanadylsulfat abzuspalten; ferner wurde erwähnt, dafs auch aus einer Lösung, die einen starken Überschufs von Ammonsulfat enthält, nur das bereits beschriebene Salz zu isolieren ist. Um die Reihe der ergebnislosen Versuche zu vervollständigen, sei noch hinzugefügt, dafs das vermutete Mischsalz auch nicht im reinen Zustande erhalten werden konnte, als äquimolekulare Mengen von Vanadylsulfat und Ammonsulfat in Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet wurde. Es entstand hierbei ein Sirup, der allerdings beim Übergiefsen mit Alkohol eine hellblaue Verbindung lieferte, die aber mit dem weiterhin beschriebenen $(NH_4)_2SO_4.VOSO_4$ nicht identisch war.

Es unterliegt nun keinem Zweifel, dafs es auch nach den angedeuteten Methoden gelingen wird, die Salze $R_2SO_4.VOSO_4$, deren Existenz durch die weiteren Versuche sichergestellt ist, zu gewinnen, vorausgesetzt, dafs die Versuchsbedingungen genau studiert werden; bisher hat sich nur ein Weg zu dem erstrebten Ziele als gangbar bewiesen: die Einwirkung von Alkohol auf konzentrierte wässerige Lösungen der Verbindungen $R_2SO_4.2VOSO_4$.

Wenn man stark schwefelsaure Lösungen der letzteren mit viel Alkohol versetzt, so erfolgt keine sichtbare Veränderung; verwendet man dagegen möglichst neutrale Lösungen, so wird durch Alkohol ein tiefblaues, schweres Öl ausgefällt, während sich in der oberen Schicht gleichzeitig ein leichter hellblauer, flockiger Niederschlag

bildet, der sich mit der oberen Flüssigkeit von dem Ol leicht abgiefsen läfst und durch mehrfaches Behandeln des letzteren mit Alkohol vollständig entfernt werden kann. Wenn man nun das Öl ca. 8 Tage lang mit täglich erneutem Alkohol schüttelt, so geht es allmählich in ein dunkelblaues Krystallpulver über, das mit Äther leicht getrocknet werden kann. Der resultierende Stoff hat die Zusammensetzung $R_2SO_4.VOSO_4.xH_2O$. — In der beschriebenen Weise wurde das Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz dieses Typus erhalten.

α) Ammoniumvanadylsulfat: $(NH_4)_2SO_4.VOSO_4.3.5H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes behandelten wir eine Lösung von 11.7 g Ammoniummetavanadat und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser mit schwefliger Säure und sodann in der angegebenen Weise mit Alkohol; oder es wurde eine Lösung von 10 g $(NH_4)_2SO_4.2VOSO_4.H_2O$ in Wasser mit Alkohol gefällt. Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Produktes ergaben die folgenden Zahlen:

Berechnet für $(NH_4)_2SO_4.VOSO_4.3.5H_2O$		%	Gefunden % I.			II.	
VO_2 =	83.21	23.21	23.18	22.92	23.12	23.64	23.50
$2SO_3$ =	160.12	44.66	44.84	44.88		44.77	44.59
$(NH_4)_2O$ =	52.14	14.54	14.69	14.53		15.13	
$3.5H_2O$ =	63.06	17.59	17.28	17.67		16.46	
	358.53	100.00					

Es ist nicht gelungen, den Stoff umzukrystallisieren; sowohl aus Wasser wie aus Schwefelsäure, bei niedriger Temperatur und bei 100° schieden sich stets Gemische hellerer und dunklerer Salze ab.

Das Ammoniumvanadylsulfat krystallisiert in mikroskopischen, dunkelblauen Nadeln. In Wasser ist es leicht löslich, ebenso in einem Gemisch von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. (Daher keine Fällung durch Alkohol in stark sauren Lösungen!)

Die Bestimmung des Leitvermögens ergab die folgenden Werte:

Leitfähigkeit von $(NH_4)_2SO_4.VOSO_4 + 3.5H_2O$.

	I.		II.	
φ	$\varkappa$	Λ	$\varkappa$	Λ
3200	0.007092	226.9	0.007092	226.9
6400	0.004045	258.8	0.004053	259.3
12800	0.002325	297.6	0.002325	297.6
25600	0.001332	340.9	0.001332	340.9
51200	0.000761	389.8	0.000759	389.0
102400	0.000434	444.4	0.000434	444.6

Wasserfreies Salz der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_4VOSO_4$ entsteht, wenn man das Hydrat bei 175° C. im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Die Farbe des Stoffes wird dabei etwas heller.

Für $(NH_4)_2SO_4.VOSO_4$ berechnet sich VO_2 = 28.18%; gefunden wurde 28.61% und 28.39% VO_2.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung dieses Salzes tritt ein hellblauer, leichter Stoff auf, der der Analyse nach nichts anderes als ein verunreinigtes Ammoniumsulfatdivanadylsulfat ist. Läfst man die von diesem Niederschlag abfiltrierte alkoholhaltige Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man ein blaues Produkt, das als unreines Ammonvanadylsulfat erkannt wurde.

β) Natriumvanadylsulfat, $Na_2SO_4.VOSO_4.4H_2O$,

wurde in ähnlicher Weise wie das entsprechende Ammonsalz dargestellt. Folgendes sind die Analysenergebnisse:

Berechnet für $Na_2SO_4.VOSO_4.4H_2O$		%	Gefunden % I.			II.		
VO_2 =	83.21	22.06	22.37	22.27	22.21	22.09	22.37	21.83
$2SO_3$ =	160.12	42.44		42.18		42.21	42.11	
Na_2O =	62.11	16.44	15.78			16.27		
$4H_2O$ =	72.08	19.06	19.78			19.10		
	377.52	100.00						

Das Salz krystallisiert in mikroskopischen, länglichen Tafeln oder Nadeln, in seinen Eigenschaften ist es dem Ammoniumsalze vollkommen analog. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist recht bedeutend.

Für das elektrische Leitvermögen wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Leitfähigkeit von $Na_2SO_4.VOSO_4 + 4H_2O$.

φ	I. $\varkappa$	I. Λ	II. $\varkappa$	II. Λ
3200	0.008235	263.5	0.008240	263.8
6400	0.004653	297.7	0.004657	298.0
12800	0.002560	329.6	0.002559	327.5
25600	0.001511	386.8	0.001511	386.8
51200	0.0008345	427.2	0.0008338	426.9
102400	0.0004745	485.8	0.0004742	485.5

Beim Trocknen des Körpers bei 175° C. bis zur Gewichtskonstanz erhält man wasserfreies Salz.

Berechnet für $Na_2SO_4.VOSO_4$: VO_2 = 27.24%.

Gefunden: 27.37 und 27.13%.

γ) **Kaliumvanadylsufat**, $K_2SO_4.VOSO_4.+3H_2O$,

erhielten wir ebenso wie das entsprechende Ammoniumsalz. Die Analysen ergaben die folgenden Werte:

Berechnet für $K_2SO_4.VOSO_4 + 3H_2O$ %			Gefunden % I.		Gefunden % II.	
VO_2	= 83.21	21.24	21.02	21.00	21.32	20.92
$2SO_3$	= 160.12	40.88	40.98	40.66	40.59	40.65
K_2O	= 94.27	24.08	23.60	23.94	24.47	
$3H_2O$	= 54.06	13.80	14.43	14.59	13.60	
	391.66	100.00				

Das Salz krystallisiert in mikroskopischen Nadeln oder sehr langen, schmalen Tafeln. In seinen Eigenschaften ist es den anderen Alkalisalzen vom Typus $R_2SO_4.VOSO_4+xH_2O$ gleich.

Für das Leitvermögen wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Leitfähigkeit von $K_2SO_4.VOSO_4 + 3H_2O$.

φ	I. $\varkappa$	I. Λ	II. $\varkappa$	II. Λ
3200	0.008428	269.7	0.008427	270.2
6400	0.004709	301.4	0.004715	301.8
12800	0.002588	331.2	0.002590	331.6
25600	0.001420	363.6	0.001420	363.6
51200	0.000754	386.2	0.0007518	384.9
102400	0.000411	420.5	0.0004125	422.5

Bei 175° wird das Wasser ausgetrieben. Man berechnet für $K_2SO_4.VOSO_4.VO_2 = 24.64\%$; gefunden wurde 24.42 und 24.44%.

B. Verbindungen des vierwertigen Vanadins mit schwefliger Säure und mit Alkalisulfiten.

Trotz der vielfachen Verwendung der schwefligen Säure zur Reduktion der Vanadinsäure sind bisher Vanadylsulfite nicht dargestellt worden. Die Existenz solcher Verbindungen war aus Analogiegründen wahrscheinlich. Unsere Versuche zeigten nun bald, dafs die Darstellung eines Stoffes, der neben vierwertigem Vanadin nur schweflige Säure enthält, durch direkte Reduktion von Vanadinpentoxyd nicht möglich ist; wir gingen deswegen zur Untersuchung der Reaktion zwischen Alkalivanadaten und schwefliger Säure über, bei welcher Doppelverbindungen isoliert werden konnten.

I. Mischsalze des Vanadylsulfits mit Alkalisulfiten.

1. Die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd oder Alkalisulfiten und Alkalivanadaten.

Die ersten Versuche zur Darstellung dieser Stoffe versprachen nur wenig Erfolg, da die Analysen der erhaltenen Produkte zu stets wechselnden Werten führten. Als Ursache hierfür ergab sich schliefslich, dafs aus einer wässerigen Lösung, die neben vierwertigem Vanadin und schwefliger Säure noch Alkali enthält, zwei verschiedene Salzreihen gebildet werden können. Die eine Verbindungsreihe — die blauen Sulfite — haben die allgemeine Zusammensetzung $R_2O.2SO_2.3VO_2 + xH_2O$, während die der anderen Reihe — den grünen Sulfiten — zugehörigen Stoffe nach der Formel $R_2O.2SO_2.VO_2 + xH_2O = R_2SO_3.VOSO_3 + xH_2O$ zusammengesetzt sind.

Um bei der späteren Beschreibung der einzelnen Verbindungen Wiederholungen zu vermeiden, soll zunächst hier

das System: Ammoniak-schweflige Säure-Vanadindioxyd

besprochen werden, an dem die Verhältnisse klargelegt wurden, unter denen man zu den zwei verschiedenen Mischsalzen kommt. Im grofsen und ganzen entsprechen diesem System die anderen, die an Stelle von Ammonium die Metatalle Kalium oder Natrium enthalten.

Wenn man Ammoniummetavanadat in Wasser löst oder suspendiert und sodann mit schwefliger Säure behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit unter starker Erwärmung zuerst braun, dann grün (Mischfarbe von braun und blau) und schliefslich rein blau. Sowohl über Schwefelsäure als auch beim Eindampfen auf dem Wasserbade entweicht viel schweflige Säure, und die schliefslich entstehenden festen Produkte enthalten nur noch wenig schweflige Säure und sind zum Teil durch Vanadinpentoxyd verunreinigt.

Um eine Oxydation des vierwertigen Vanadins und ein Entweichen von schwefliger Säure beim Eindampfen der Lösungen zu verhindern, wurde der Versuch derart wiederholt, dafs auch während des Konzentrierens der Vanadyllösung auf dem Wasserbade ein starker Strom schwefliger Säure eingeleitet wurde. In der Tat konnte dadurch die Rückbildung des vierwertigen Vanadins zu Vanadinpentoxyd vermieden werden, es schied sich ein dunkelblauer Stoff in krystallinischen Krusten ab, welcher abgesaugt, mit Alkohol

und Äther gewaschen, sowie auf Ton über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die Analyse des Produktes zeigte jedoch nur einen sehr geringen Ammoniakgehalt, und deswegen wurde der nächste Versuch so ausgeführt, dafs pro Molekül Vanadat ein Molekül Ammoniak hinzugesetzt und die Lösung sodann mit Schwefeldioxyd reduziert wurde. Beim Eindampfen der tiefblauen Flüssigkeit auf dem Wasserbade schied sich zuerst ein blaues, durch grüne Partikeln verunreinigtes Salz ab, das entfernt wurde. Das Filtrat wurde weiter verdampft, und nun bildete sich ein von blauen Teilchen durchsetztes grünes Produkt. Die Analyse des zuerst abgeschiedenen blauen Stoffes ergab die Molekularquotienten

$$VO_2 : SO_2 : (NH_4)_2O = 3.42 : 2.40 : 1.00.$$

Bei der grünen Verbindung wurden die folgenden Molekularquotienten gefunden:

$$VO_2 : SO_2 : (NH_4)_2O = 1.15 : 2.13 : 1.00.$$

Hieraus ergab sich die Existenz zweier Salzreihen, von denen die erste (blaue) relativ mehr Vanadin enthält, als die zweite (grüne). Dafs sich die Salze — der Hauptsache nach — hintereinander abscheiden, erklärt sich aus der Verarmung der Lösung an Vanadyl und ihrer Anreicherung an Ammonsulfit.

Für die Darstellung der reinen blauen Verbindungen mufste demnach die Ammoniumkonzentration der Lösung möglichst niedrig gehalten werden. (Die Konzentration der Lösungen an Schwefeldioxyd war bei allen Versuchen ziemlich gleich, da das Gas stets bis zur Sättigung eingeleitet wurde.)

Die weiteren Versuche ergaben nun, dafs man das reine blaue Salz $[(NH_4)_2O.2SO_2.3VO_2 + xH_2O]$ erhält, wenn man 1 Mol. Ammoniummetavanadat mit einem Mol. Ammoniak vermischt, mit Schwefeldioxyd reduziert und auf dem Wasserbade unter stetig fortgesetztem Einleiten von Schwefeldioxyd eindampft. Natürlich kann man auch zuerst das Vanadat reduzieren, sodann mit Ammoniumsulfit in entsprechender Menge versetzen und hierauf weiter konzentrieren. — Wenn die Lösungen in der Wärme konzentriert werden, so ist unbedingt dauerndes Einleiten von Schwefeldioxyd erforderlich. Es ist aber ebenso zweckmäfsig, die mit Alkalisulfit versetzten und mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösungen über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten zu lassen. Das Krystallisieren

in der Wärme ist hier also nicht — wie bei den Sulfaten — unbedingt erforderlich.

Die mit neutralem Ammonsulfit ausgeführten Versuche zeitigten nun eine Beobachtung, die zu einer bequemen Darstellungsmethode des „grünen“ Ammonsalzes führte und gleichzeitig den bereits erwähnten ausschlaggebendeu Einfluſs der Ammoniumkonzentration auf die Bildung der verschiedenen Salzreihen in ein klares Licht setzte.

Reduziert man eine Ammoniumvanadatlösung vollständig und fügt sodann in kleinen Anteilen unter gutem Umschütteln eine Lösung von neutralem Ammoniumsulfit hinzu, so erfolgt scheinbar zunächst keine Veränderung, bis man etwa 1 Mol. Sulfit pro Mol Ammonvanadat hinzugesetzt hat. Vermehrt man dann die Ammonsulfitmenge weiter, so fällt zunächst ein blaugrauer Niederschlag aus, der zuerst zunimmt, sich sodann aber bei weiterem Ammonsulfitzusatz wieder löst, wobei die Lösung eine tief grüne Farbe annimmt. Aus dieser Lösung erhält man dann beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure das reine „grüne“ Ammonvanadylsulfit.

Es war nicht möglich, den intermediär gebildeten blaugrauen Niederschlag zu analysieren; er läſst sich nur schwierig absaugen und gibt viel schweflige Säure ab, sobald er beginnt, trocken zu werden.

Nach diesen Versuchen war der Weg zur Darstellung des „grünen“ Salzes gegeben. Ammonvanadat wurde mit Schwefeldioxyd reduziert und mit soviel Ammonsulfit versetzt, daſs der zuerst gebildete Niederschlag sich eben wieder löste; sodann wurde die tiefgrüne Lösung auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure eingedampft, wobei sich das reine grüne Salz abschied. Ein zu groſser Überschuſs von Ammonsulfit ist zu vermeiden, damit das entstehende Salz nicht durch Ammonsulfit verunreinigt wird.

Die Beobachtungen an den Ammonsalzen lieſsen sich nun durchweg auf die Kalium- und Natriumsalze übertragen, so daſs für diese ohne weitere Versuche die Darstellungsweise gegeben war.

2. Alkalivanadylsulfite vom Typus $R_2O.2SO_2.3VO_2 + xH_2O$ (Blaue Salzreihe).

α) Ammoniumtrivanadylsulfit, $(NH_4)_2O.2SO_2.3VO_2 + H_2O$.

Die Analysen der nach dem oben beschriebenen Verfahren auf dem Wasserbade oder in der Kälte dargestellten Präparate ergaben die folgenden Werte:

Berechnet für $(NH_4)_2O.2SO_2.3VO_2 + H_2O$ %			Gefunden %						
			I.			II.		III.	
$3VO_2$	= 249.60	55.74	56.01	55.51	55.87	55.51	55.54	55.37	55.92
$2SO_2$	= 128.12	28.60	28.73	28.98	28.48	29.04	28.85	28.34	28.37
$(NH_4)_2O$	= 52.14	11.64	11.92	11.89		11.84		11.10	
H_2O	= 18.02	4.02	3.72			3.65		4.91	
	447.88	100.00							

Das Salz stellt ein dunkelblaues, in länglich rechteckigen Tafeln krystallisierendes Pulver dar, das in kaltem Wasser scheinbar unzersetzt löslich ist.

Die wässerige kochende Lösung des Salzes entläfst grofse Mengen von schwefliger Säure. Alkohol und Äther lösen den Stoff nur in geringen Mengen. In Mineralsäuren und Alkalien dagegen ist er leicht löslich. Nach einigen Wochen beginnt er, langsam schweflige Säure abzugeben. Der Versuch, ihn umzukrystallisieren, ist mifslungen.

β) Kaliumtrivanadylsulfit, $K_2O.2SO_2.3VO_2$,

wird aus Kaliummetavanadat in analoger Weise wie das Ammonsalz gewonnen. Zu bemerken ist, dafs die Kaliumvanadatlösung nicht zu konzentriert angewandt werden darf, weil sonst bei Zusatz von Kaliumsulfit sofort ein blaugrauer Niederschlag entsteht, der durch Kochen nicht wieder in Lösung zu bringen ist. Folgendes sind die Analysenwerte:

Berechnet für $K_2O.2SO_2.3VO_2$ %			Gefunden %						
			I.				II.		
$3VO_2$	= 249.60	52.89	52.80	53.22	52.99	52.76	53.63	52.89	52.80
$2SO_2$	= 128.12	27.14	27.94	27.64			27.52	27.15	
K_2O	= 94.28	19.97	20.59	19.88			20.34		
	472.00	100.00							

Das Salz krystallisiert in dunkelblauen mikroskopischen Tafeln von rhombischen Umrifs. In kaltem und in kochendem Wasser ist es scheinbar unzersetzt löslich. Unlöslich ist es in Alkohol und Äther, doch kann es durch ersteren nicht wieder ausgefällt werden. Es gelang auch nicht, das Salz umzukrystallisieren, so dafs man wohl annehmen darf, dafs es beim Lösen in Wasser eine Veränderung erleidet; hierauf läfst auch die tiefgrüne Farbe der Lösung schliefsen. Beim Aufbewahren tritt Zersetzung ein.

γ) **Natriumtrivanadylsulfit**, $Na_2O.2SO_2.3VO_2 + 4H_2O$.

Diese Verbindung zeichnet sich vor den soeben beschriebenen dadurch aus, daſs sie in der Wärme nicht darstellbar ist. Sie konnte vielmehr nur beim Eindampfen über Schwefelsäure erhalten werden. Folgendes sind die Analysenergebnisse:

Berechnet für $Na_2O.2SO_2.3VO_2 + 4H_2O$		%	Gefunden % I.		Gefunden % II.		
$3VO_2$ =	249.60	48.76	48.53	48.32	48.50	48.79	
$2SO_2$ =	128.12	25.03	25.85	25.42	25.49	25.30	25.03
Na_2O =	62.12	12.14	12.66	12.79	12.26		
$4H_2O$ =	72.04	14.07	13.06	13.17	13.83	14.05	
	511.88	100.00					

Die Verbindung krystallisiert in mehrere Millimeter groſsen tiefblauen Prismen, zum Unterschiede von allen anderen Mischsalzen des Vanadylsulfites, die nur als mikrokrystallinische Pulver erhalten wurden. Beim Kochen seiner Lösung zersetzt sich dies Salz; ebenso ist es im trockenen Zustande nicht dauernd haltbar.

δ) **Zinktrivanadylsulfit**, $ZnO.2SO_2.3VO_2$,

konnte weder aus dem Natriumsalze durch Umsetzung mit Zinkchlorid, noch beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine mit Zinkoxyd versetzte Lösung des weiter unten beschriebenen Vanadylsulfites dargestellt werden. Dagegen wurde es erhalten, als eine Vanadylsulfitlösung mit einer Zinksulfitlösung in wässeriger, schwefliger Säure versetzt und das Gemisch über Schwefelsäure verdampft wurde. Die Analyse führte zu folgenden Werten:

Berechnet für $ZnO.2SO_2.3VO_2$		%	Gefunden % I.			Gefunden % II.		
$3VO_2$ =	249.60	54.37	54.14	53.75	54.48	54.32	54.55	
$2SO_2$ =	128.12	27.90	27.25	27.37		27.29	27.34	27.48
ZnO =	81.38	17.73	17.14	17.42		17.17	17.23	
	459.10	100.00						

Die Verbindung krystallisiert in rechteckigen, dunkelblauen mikroskopischen Tafeln und löst sich in Wasser scheinbar unzersetzt mit tiefgrüner Farbe auf. Sie läſst sich nicht umkrystallisieren, bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sie sich.

Ein dem Zinksalz analoges **Magnesiumsalz** wurde wie das erstere dargestellt; es ist diesem in seinen Eigenschaften durchaus ähnlich. Analysen wurden nicht ausgeführt.

3. Alkalivanadylsulfite vom Typus $R_2O.2SO_2.VO_2 + xH_2O = R_2SO_3.VOSO_3 + xH_2O$ (Grüne Salzreihe).

α) Ammoniumvanadylsulfit, $(NH_4)_2SO_3.VOSO_3 + 2H_2O$, wurde in der oben angegebenen Weise dargestellt. Folgendes sind die Analysenwerte:

Berechnet für $(NH_4)_2O.2SO_2.VO_2.2H_2O$		%	Gefunden % I.			II.		III.	
VO_2 =	83.20	27.68	27.52	27.47	27.57	27.69	27.57	27.93	27.40
$2SO_2$ =	128.12	42.78	42.75			42.18	41.92	42.63	41.97
$(NH_4)_2O$ =	52.14	17.41	17.37	17.52		17.18		17.52	17.43
$2H_2O$ =	36.02	12.13	12.72			13.20		13.02	
	299.48	100.00							

Das Salz stellt ein in mikroskopischen, rechteckigen Tafeln krystallisierendes grünes Pulver dar. In Wasser löst es sich unter Zersetzung; es läfst sich demnach nicht umkrystallisieren, ist aber im trockenen Zustande luftbeständig.

β) Kaliumvanadylsulfit, $K_2SO_3.VOSO_3 + 5.5H_2O$, wurde nach dem beschriebenen Verfahren in der Wärme und in der Kälte dargestellt.

Berechnet für $K_2SO_3.VOSO_3 + 5.5H_2O$		%	Gefunden % I.			II.		
VO_2 =	83.20	20.56	20.85	20.56		20.63	20.93	20.52
$2SO_2$ =	128.12	31.66	31.78	31.59	31.67	31.71	31.70	31.56
K_2O =	94.28	23.30	23.78	23.71		23.46	23.56	
$5.5H_2O$ =	99.05	24.48	23.76			24.23		
	404.65	100.00						

Die Verbindung krystallisiert in hellgrünen, mikroskopischen, rechteckigen Tafeln; sie löst sich in Wasser scheinbar unzersetzt, läfst sich jedoch nicht direkt umkrystallisieren. Im trockenen Zustande ist das Kaliumsalz dauernd haltbar.

γ) Natriumvanadylsulfit, $Na_2SO_3.VOSO_3 + 5H_2O$, wird zweckmäfsig in der angegebenen Weise in der Kälte dargestellt. Die Verbindung scheidet sich innerhalb einiger Stunden völlig ab, wenn man von ziemlich konzentrierten Lösungen ausgeht. Sie mufste sehr schnell nach kurzem Trocknen zur Analyse gebracht werden.

Berehnet für $Na_2O.2SO_2.VO_2.5H_2O$		%	Gefunden % I.			II.			III.		
VO_2 =	83.20	22.88	22.47	22.30	22.91	22.23	22.91	22.46	22.91	22.54	22.86
$2SO_2$ =	128.12	35.24	35.47	35.22		36.05	35.89		35.56	35.74	
Na_2O =	62.12	17.09	17.36			17.43	16.98		17.30		
$5H_2O$ =	90.10	24.79	24.85			23.91			24.66		
	363.54	100.00									

Die Verbindung krystallisiert in grünen, mikroskopischen Tafeln. An der Luft zersetzt sie sich rasch, ebenso in Wasser, was aus der starken Entwickelung von schwefliger Säure beim Auflösen hervorgeht.

II. Vanadylsulfit.

Zur Darstellung eines einfachen Vanadylsulfites wurde zuerst eine Suspension von geröstetem Vanadinpentoxyd mit Schwefeldioxyd behandelt. Es trat nur sehr partielle Reduktion ein. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung über Schwefelsäure entstand nach einiger Zeit eine zähe amorphe Masse mit etwa 6 % SO_2.

Vanadinsäurehydrat dagegen löst sich in wässeriger schwefliger Säure ziemlich glatt; doch auch hier scheint selbst bei dauernder Einwirkung von Schwefeldioxyd, nur partielle Reduktion stattzufinden. Wahrscheinlich stellt sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen Vanadinpentoxyd und Tetroxyd, schwefliger Säure und Schwefelsäure her, was sich daraus ergibt, dafs man beim Eindampfen solcher Lösungen auf dem Wasserbade stets Produkte erhält, die Vanadinpentoxyd enthalten und in der älteren Literatur als „Vanadinsaures Vanadyl" beschrieben sind.

Eine Lösung von Vanadinsäurehydrat in schwefliger Säure gab beim Verdunsten über Schwefelsäure als Rückstand eine amorphe grüne Masse, aus der die schweflige Säure gröfstenteils entwichen war.

Da die direkten Methoden zur Darstellung von Vanadylsulfit nicht zum Ziele führten, wurde folgendes Verfahren angewendet, um eine Lösung zu erhalten, die neben VO_2 nur noch SO_3 enthielt.

1 Mol. NH_4VO_3 wurde mit der äquivalenten Menge Barymhydroxyd gekocht, bis alles Ammoniak entwichen war; sodann wurde die Suspension von Baryumvanadat mit Schwefeldioxyd behandelt. Es bildete sich dann bei der Reduktion des Vanadin-

pentoxyds gerade soviel Schwefelsäure, dafs das ganze vorhandene Baryum ausfiel:

$$Ba(VO_3)_2 + H_2SO_3 = BaSO_4 + H_2O + 2VO_2.$$

Nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats hinterblieb also eine Lösung von Vanadinoxyd in schwefliger Säure.

Dampft man die so erhaltene Lösung unter fortwährendem Einleiten von schwefliger Säure auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich bei hinreichender Konzentration ein dunkelblaues mikrokrystallinisches Pulver ab, für welches die Formel $3VO_2.2SO_2.4.5\,H_2O$ ermittelt wurde.

Berechnet für $3VO_2.2SO_2.4.5H_2O$		%	Gefunden % I.		Gefunden % II.		
$3VO_2$ =	249.60	54.43	54.87	54.72	54.54	54.60	54.36
$2SO_2$ =	128.12	27.91	28.19	27.92	27.54	27.59	
$4.5H_2O$ =	81.04	17.66	17.42		17.94		
	458.76	100.00					

Die Verbindung krystallisiert in tiefblauen, viereckigen Tafeln. In Wasser ist sie scheinbar unzersetzt löslich. Bei längerem Aufbewahren in trockenem Zustande zersetzt sie sich.

Das Vanadylsulfit kann betrachtet werden als die freie Säure, die der „blauen Salzreihe" zu Grunde liegt; dies ergibt sich ohne weiteres aus der etwas abgeänderten Schreibweise $H_2O.2SO_2.3VO_2 + 3.5H_2O$; es spricht für diese Anschauung auch die Farbe der Verbindung. Auch Überführungsversuche deuteten an, dafs die blauen Salze als Abkömmlinge einer komplexen vanadylschwefligen Säure zu betrachten sind.

Zum Schlusse mag noch darauf hingewiesen werden, dafs die hier beschriebenen Typen der Sulfitmischsalze, nämlich $R_2O.2SO_2.3VO_2$ und $R_2O.2SO_2.VO_2$ sich auch — neben anderen Typen — wiederfinden bei den von KOHLSCHÜTTER[1] untersuchten Uranylsulfiten.

---

[1] *Lieb. Ann.* **311** (1900), 1—25.

Berlin N, Wissenschaftlich chemisches Laboratorium, März 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1903.

Über die Schmelzpunkte von Calciumsilikat ($CaSiO_3$), Natriumsilikat (Na_2SiO_3) und ihren Mischungen.

Von

N. V. KULTASCHEFF.

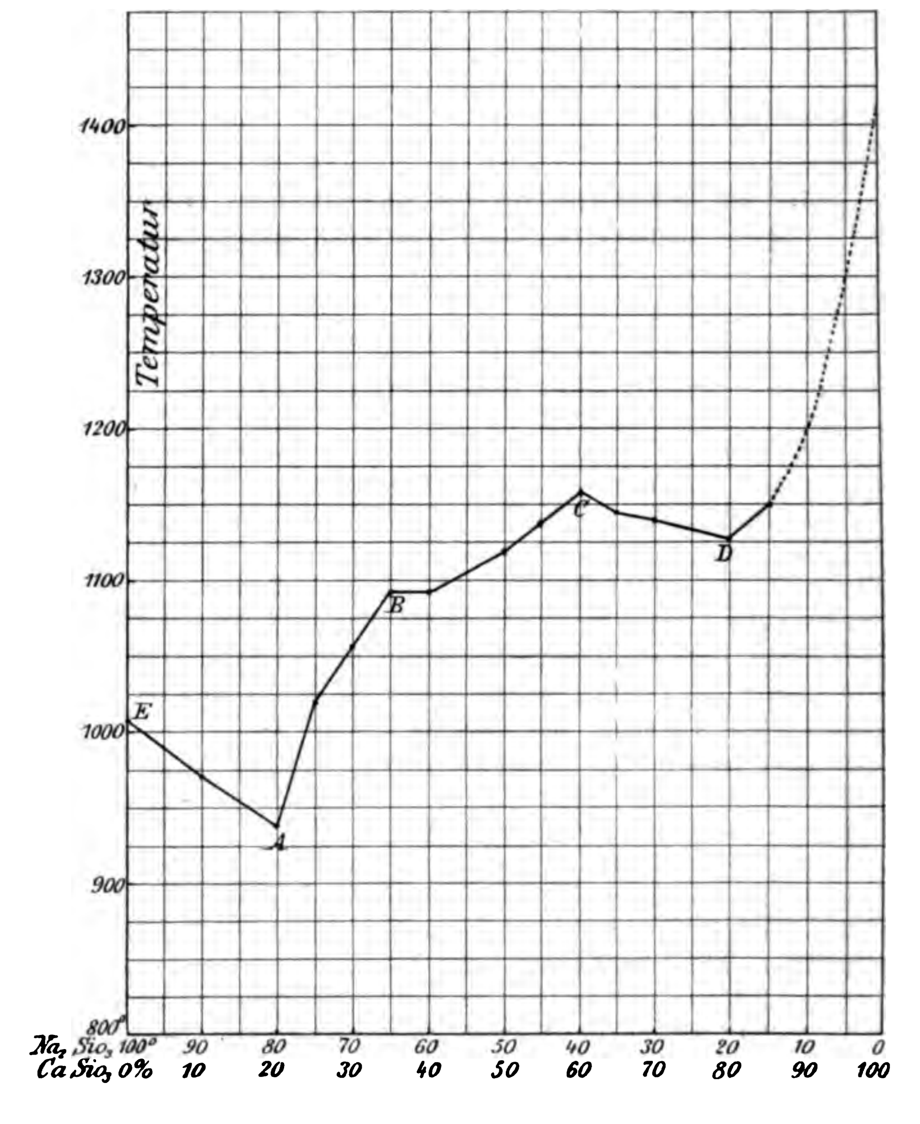
Mit 1 Figur im Text.

Auf Anraten des Herrn Prof. G. TAMMANN sollte die Frage entschieden werden, ob die Stoffe $CaSiO_3$ und Na_2SiO_3 Verbindungen miteinander eingehen und welche Zusammensetzung dieselben haben. Die Schmelzen der Mischungen beider Stoffe krystallisieren leicht; durch Zufügen nicht erheblicher Mengen von Kieselsäureanhydrid zu denselben nimmt ihr spontanes Krystallisationsvermögen schnell ab, so dafs bei einem Überschufs von 10% SiO_2 keine der Mischungen von $CaSiO_3$ und Na_2SiO_3 bei der Abkühlung von ca. 30 g im Platintiegel nach Abstellung des Gebläses krystallisiert. Man ersieht, dafs man einer schnell krystallisierenden Mischung von gesättigten Silikaten nur einen Überschufs von Kieselsäureanhydrid hinzuzufügen braucht, um bei ihrer Abkühlung Gläser zu erhalten.

Zur Feststellung der Verbindungen von $CaSiO_3$ und Na_2SiO_3 wurden die Schmelzpunkte (Krystallisationstemperaturen) von Mischungen beider Stoffe bestimmt, um aus eventuellen Maximas auf der Kurve der Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung Schlüsse auf die Existenz von Doppelsalzen zu ziehen.

Na_2SiO_3 konnte leicht durch Zusammenschmelzen der nötigen Mengen von reinem Na_2CO_3 und SiO_2 krystallisiert dargestellt werden. Die Darstellung von $CaSiO_3$ durch Zusammenschmelzen von CaO und SiO_2 in gröfserer Menge gelang nicht. In kleinerem Mafsstabe — etwa bis 30 g — gelang es $CaSiO_3$, wie weiterhin beschrieben ist, darzustellen. Infolgedessen wurden die zu untersuchenden Mischungen durch Zusammenschmelzen der nötigen Mengen

Na_2CO_3, SiO_2 und CaO in einem Platintiegel dargestellt. Das Schmelzen ging leicht von statten. Um eine bessere Mischung zu erreichen, wurde die Schmelze nach dem Erkalten gepulvert und



nochmals geschmolzen; zur Untersuchung gelangten nur zweimal geschmolzene Mischungen.

Vor und nach den Bestimmungen wurde aus folgenden Gründen keine Analyse der betreffenden Mischungen unternommen. Die mög-

lichst gereinigten Stoffe waren genau abgewogen. Es konnte ihre Zusammensetzung sich nur durch Verflüchtigung von Na_2O bei hoher Temperatur ändern. Der Versuch hat aber gezeigt, dafs die Verflüchtigung unerheblich ist. Die Mischung, welche 50 $^0/_0$ $CaSiO_3$ enthielt,[1] hat bei einer Temperatur, die höher als der Schmelzpunkt ist, binnen 1 Stunde 35 Minuten nur 0.2 $^0/_0$ ihres Gewichtes verloren. Das reine Na_2SiO_3 verliert dagegen bei einstündiger Erhitzung bis zu einer Temperatur, die den Schmelzpunkt übersteigt, schon 4.8 $^0/_0$. Eine Mischung von 75 $^0/_0$ Na_2SiO_3 und 25 $^0/_0$ $CaSiO_3$ änderte ihren Krystallisationspunkt nach mehrmaliger Krystallisation und Schmelzung nicht merklich. Da auch die Wiederholung der Schmelzpunktsbestimmungen nicht länger als 1 Stunde dauerte, so haben die Konzentrationsänderungen, verursacht durch Verdampfungsverluste, keinen merklichen Einflufs auf den Schmelzpunkt.

Zum Schmelzen diente ein kleiner FOURQUIGNONscher Ofen. Das Gebläse wurde durch eine Wasserstrahlluftpumpe mit erhitzter Luft, die durch eine glühende Kupferspirale strich, getrieben. Mit dieser Einrichtung gelingt es, Temperaturen von 1400° zu erreichen.

Die Messung der Temperaturen wurde mittels eines Thermoelementes nach LE CHATELIER von der Firma HERAEUS, ausgeführt. Die Drähte des Thermoelementes waren durch eine Porzellanröhre mit doppeltem Kanal vor der Berührung mit den Verbrennungsgasen geschützt. Die Lötstelle des Thermoelementes war in eine dünne, unten zugeschmolzene Platinhülse von 1 g Gewicht und 4 mm Durchmesser geführt, und durch Porzellan vor der Berührung mit der Hülse geschützt.[2] Bei den Temperaturbestimmungen tauchte das Thermoelement in die Schmelze, wobei man darauf achtete, dafs die Hülse den Boden des Tiegels nicht berührte.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Kurven der Abkühlungsgeschwindigkeit für je 30 g der Mischungen mit dem Thermoelement aufgenommen, wobei die Temperatur alle 10 oder 5 Sekunden notiert wurde. Der Eintritt der Krystallisation macht sich bei kleinen Unterkühlungen durch ein Konstantbleiben der Temperatur während 30—60 Sekunden bemerkbar. Tritt eine gröfsere Unterkühlung ein, so steigt nach Eintritt der Krystallisation die Temperatur zuweilen um 100°, um nach ca. 30 Sekunden zu

---

[1] Die Prozente hier, wie auch später, sind die Gewichtsprozente.

[2] Über die Fehlerquellen bei diesen Bestimmungen, siehe: DÖLTER, *Tscherm. Mittlg.* **20,** 113; HOLBORN und WIEN, *Wied. Ann.* **47,** 117.

fallen. Das Maximum, bis zu dem die Temperatur stieg, oder die Temperatur, welche sich 30—60 Sekunden konstant hielt, wurden als Schmelzpunkte der Mischungen notiert. Die Abweichungen der beobachteten Schmelzpunkte von einander betrugen in der Regel nicht mehr als 6°.

Folgende Tabelle und das Diagramm geben die erhaltenen Resultate:

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Mischungen		Schmelzpunkte	Bemerkungen
% Na_2SiO_3	% $CaSiO_3$		
100	0	1007	Punkt *E*
90	10	970	
80	20	938	Punkt *A*
75	25	1022	
70	30	1060	
65	35	1090	Punkt *B*
60	40	1090	
57.5	42.5	1098	
50	50	1118	
45	55	1138	
40	60	1160	Punkt *C*
35	65	1146	
30	70	1142	
20	80	1128	Punkt *D*
15	85	1150	
0	100	höher als 1400	

Der Schmelzpunkt des reinen $CaSiO_3$ wurde nicht bestimmt, weil derselbe über 1400° liegt. Die Temperatur, bei der sich $CaSiO_3$ aus CaO und SiO_2 bildet, liegt bei 1444°.[1] Mit dem Gebläse konnten aber nur Temperaturen bis 1400° erreicht werden. Um noch höhere Temperaturen zu erreichen, wurde der Ofen statt mit Leuchtgas, mit Acetylen geheizt.[2] Die bei dieser Heizung erreichte Temperatur liegt viel höher als der Schmelzpunkt des Pt; ungefähr 30 g CaO + SiO_2-Mischung war in einigen Augenblicken zu einer durchsichtigen flüssigen Masse geschmolzen, dabei war

[1] v. Jüptner, Siderologie I, S. 251.

[2] Über die Verwendbarkeit des Acetylens für höhere Temperaturen, siehe Le Chatelier, *Compt. rend.* 121, 1144.

ber auch der Platintiegel beschädigt und das Platindreieck aus a. $^3/_4$ mm dickem Drahte geschmolzen. Schon einmal geschmolzenes $CaSiO_3$ schmilzt bei niedriger Temperatur, die jedoch etwas höher st als 1400°. Infolgedessen mufste man auch zu der Bestimmung les Schmelzpunktes des $CaSiO_3$ Acetylen verwenden, was für das Thermoelement nicht ohne Gefahr wäre. Den Schmelzpunkt des atürlichen $CaSiO_3$-Wollastonits[1] dem des künstlichen $CaSiO_3$ gleichusetzen, ist nicht erlaubt, erstens weil die Bestimmung des Schmelzunktes des Wollastonits sich auf ein Mineral bezieht, welches schwer hemisch homogen zu erhalten ist und durch die Beimengungen m Wollastonit sein Schmelzpunkt zu niedrig gefunden werden, ufs und zweitens, weil das künstliche und natürliche $CaSiO_3$ olymorphe Modifikationen eines und desselben Stoffes sind.[2] Beim ersuch, den Schmelzpunkt der 90% $CaSiO_3$-haltigen Mischung u bestimmen, wurde keine Diskontinuität in der Abkühlungskurve efunden, obwohl die Schmelze vollkommen krystallisierte.

Die Kurve der Schmelzpunkte nach der Konzentration hat ein Maximum bei C, welches der Temperatur 1160° und der 60%igen $CaSiO_3$)-Mischung entspricht. Diesem Punkte müfste eine bestimmte erbindung entsprechen; in der Tat ist die Zusammensetzung der Mischung des maximalen Schmelzpunktes $2Na_2SiO_3 + 3.2CaSiO_3$ hr nahe der Zusammensetzung der Verbindung: $2Na_2SiO_3.3CaSiO_3$, elcher ein Gehalt von 58.8% $CaSiO_3$ entspricht. Der aus der 0%igen Mischung angefertigte Dünnschliff läfst nur eine Art von rystallen erkennen, nämlich Tafeln von polysyntetischen monoklinen willingen mit wenig glasigen Partien. Vermittelst Methylenjodid urde die 60% $CaSiO_3$ enthaltende krystallinische Masse in einen chweren Teil mit dem spez. Gewichte 2.830 (die Menge desselben etrug ca. 75%) und in einen leichteren Teil vom spez. Gew. on 2.827—2.825, zerlegt. Die Analyse des schwereren Teiles, der urch HCl leicht zersetzt wurde, ergab: 57.41% $CaSiO_3$ und 2.18% Na_2SiO_3.

Die Untersuchung der 55%igen Mischung ergab folgende Resultate: Das spezifische Gewicht des schweren Teiles betrug 2.831 und das des leichteren Teiles 2.825—2.815. Die Analyse des schwereren Teiles ergab: 59.07% $CaSiO_3$ und 42.17% Na_2SiO_3.

[1] Liegt etwas höher als 1232°. Doelter, l. c.

[2] Bourgeois, *Ann. Chim.* 5, 29; Doelter, *Neues Jahrb. f. Mineral.* 1886 I. Ein Dünnschliff, angefertigt aus dem von mir dargestellten $CaSiO_3$, zeigte zahlreiche hexagonale Krystalle, während der Wollastonit monoklin krystallisiert.

Die Trennung der 65 % $CaSiO_3$ enthaltenden Mischung gab gegen 1/4 eines etwas schwereren Teiles vom spez. Gew. 2.526, für den die Analyse 64.22 % $CaSiO_3$ ergab. Der etwas leichtere Teil enthielt 64.40 % $CaSiO_3$.

Aus diesen Daten folgt wohl, dafs sich bei der Abkühlung der Mischungen von 60—80 % $CaSiO_3$ nicht die reine Verbindung $2Na_2SiO_3,3CaSiO_3$ ausscheidet, sondern Mischkrystalle dieser mit $CaSiO_3$; von 60—40 % $CaSiO_3$ scheiden sich vielleicht Mischkrystalle jener Verbindung mit der Verbindung $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ aus.

Dem Schnittpunkt der Kurvenstücke *AB* und *BC* würde ein eutektischer Punkt, in dem die Schmelze mit den Verbindungen $2NaSiO_3.3CaSiO_3$ und $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ (mit 38.8 % $CaSiO_3$) im Gleichgewicht wäre, entsprechen. Die Existenz der letzten Verbindung beweist wohl folgender Versuch, dieselbe zu isolieren. Die 30 und 35 % $CaSiO_3$ enthaltenden Schmelzen wurden 1 Stunde lang mit Wasser gekocht; die 30 %ige Schmelze hinterliefs 72.4 % unlöslichen Rückstandes und die 35 %ige Mischung 85.3 %. Die Analyse beider Rückstände ergab:

Für d. unlösl. Rest d. 30 %ig. Mischung.		Für d. unlösl. Rest d. 35 %ig. Mischung.	
$CaSiO_3$	38.91	$CaSiO_3$	38.33
Na_2SiO_3	53.56	Na_2SiO_3	55.46
SiO_2	7.03	SiO_2	6.91
	99.50		100.70

Nach Abzug der freien Kieselsäure ergibt sich für $CaSiO_3$ 41.96 bezw. 40.86 %, während der Verbindung $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ 38.8 % entsprechen würden.

Die Annahme beider Verbindungen: $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ und $3CaSiO_3.2Na_2SiO_3$ genügt, um die Schmelzkurve von 0—85 % $CaSiO_3$ zu deuten. Das Kurvenstück *EA* entspricht der Ausscheidung von krystallisierten Na_2SiO_3. Der Punkt *A* ist ein eutektischer, in dem die Schmelze von einer Zusammensetzung, der seine Abszisse entspricht, mit krystallisiertem Na_2SiO_3 und krystallisiertem $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ im Gleichgewicht wäre. Das Kurvenstück *AB* entspricht der Ausscheidung der Verbindung $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ und der Punkt *B* einem eutektischen Punkt, in dem die Schmelze der Zusammensetzung, die dem Punkte *B* entspricht, im Gleichgewicht mit den beiden Verbindungen $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ und $2Na_2SiO_3.3CaSiO_3$ ist. Der maximale Punkt *C* entspricht dem Schmelzpunkte der Verbindung $2Na_2SiO_3.3CaSiO_3$ und im eutektischen Punkt *D* wären die

ischkrystalle dieser Verbindung mit $CaSiO_3$, krystallisiertes $CaSiO_3$ ıd die Schmelze, welche 80% $CaSiO_3$ enthält, im Gleichgewicht.

Aufser den Bestimmungen der Schmelzpunkte der Mischungen a_2SiO_3 mit $CaSiO_3$, wurde auch der Einflufs, welchen die allmähliche ıgabe überschüssiger SiO_2 auf den Schmelzpunkt des Na_2SiO_3 und niger Mischungen ausübt, untersucht. Die Resultate sind in lgender Tabelle (Tab. 2) zusammengestellt:

Tabelle 2.

% $[a_2SiO_3$	% $CaSiO_3$	2.5	3.7	5.0	6.0	6.5	7.0	7.5	9	13
100	0	942	920	862		820		—		
80	20	990		980	978			—		
70	30	1052		1052	1040			—		
40	60	1158		1180	1168		1160	1138	1142	—

Die ersten zwei vertikalen Reihen geben die Zusammensetzung ›r Mischungen; die erste horizontale Reihe gibt die hinzugefügte enge von SiO_2 in Prozenten; in allen übrigen sind die entsprechen- ›n Schmelztemperaturen eingefügt. Das Zeichen — bedeutet, dafs ›r Schmelzpunkt der entsprechenden Mischung nicht bestimmt erden konnte, weil die Schmelze auch bei langsamer Abkühlung asig erstarrte.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ruft die Zugabe von SiO_2 ır beim Na_2SiO_3 eine Erniedrigung des Schmelzpunktes hervor. ie Mischungen krystallisieren dagegen entweder bei derselben emperatur, oder sogar bei höherer, um nach weiterer Zugabe von iO_2 ihren Schmelzpunkt zu erniedrigen. Man müfste also an- ehmen, dafs bei den an $CaSiO_3$ reicheren Mischungen die SiO_2 ch in der krystallisierten Verbindung $3Na_2SiO_3.2CaSiO_3$ löst.

Zum Schlufs ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. ›r. G. Tammann und Herrn Prof. Dr. Loewinson-Lessing meinen erbindlichsten Dank auszusprechen.

Jurjew-Dorpat, im Februar 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1903.

Über die zweite anhydridische Modifikation des Calciumsulfats.

Von

PAUL ROHLAND.

An anderer Stelle[1] habe ich schon darauf hingewiesen, dafs in den gebräuchlichen anorganischen Lehrbüchern über einen, in chemisch-physikalischer Beziehung so interessanten und technisch höchst wichtigen Stoff wie den Gips sehr kurze, mitunter nicht ganz zuverlässige Angaben, mit Ausnahme der mineralogischen, welche die chemisch-physikalischen oft an Ausführlichkeit übertreffen, zu finden sind. Beispielsweise schwanken die Angaben über die Umwandlungstemperatur des Dihydrates des Gipses in sein Hemihydrat, welche von VAN'T HOFF[2] als Schmelzpunkt des Gipses mit Recht bezeichnet worden ist, in den anorganischen und technologischen Handbüchern zwischen ca. 30°!

Ganz besonders schlecht ist aber dabei die zweite anhydridische Modifikation, welche technischerseits die hydraulische Modifikation oder Estrichgips genannt wird, weggekommen, falls überhaupt dieselbe erwähnt wird, sind die Angaben der verschiedenen anorganischen und zum Teil auch der technologischen Lehr- und Handbücher irrtümlicher Art. Meistens wird als Umwandlungstemperatur der ersten anhydridischen Modifikation des Gipses, des sogenannten totgebrannten, in die zweite 400—500° angegeben. Eine Verwechselung mit der ersteren liegt offenbar in dem Lehrbuch der Technologie von L. MEDICUS[3] vor, nach welchem bereits durch

[1] *Chem. Ztg.* **1902**, 26, Nr. 69.

[2] VAN'T HOFF, Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkte.

[3] L. MEDICUS, Lehrbuch der chemischen Technologie. 1. Aufl. 1897. S. 320.

längeres Erhitzen über 200° die hydraulische Modifikation entstehen soll.

Aus diesem Grunde möchte ich nochmals eine Zusammenstellung der in der Natur vorkommenden wie künstlich herstellbaren Modifikationen und der Temperaturgebiete ihrer Existenzmöglichkeit angeben:

$CaSO_4, 2H_2O$ Dihydrat,

Umwandlungspunkt in das Hemihydrat 107.0°

$CaSO_4$ Anhydrit,

$CaSO_4, {}^1/_2 H_2O$ Hemihydrat
(sog. Stuckgips).

Umwandlungspunkt in die erste anhydridische Modifikation 130°.
$CaSO_4$, erste anhydridische Modifikation, (sog. totgebrannter Gips).
Umwandlungspunkt in die zweite anhydridische Modifikation 525°.
$CaSO_4$, zweite anhydridische Modifikation (sog. hydraulischer oder Estrichgips).

Schliefslich könnte noch eine dritte ebenfalls anhydridische Modifikation des Gipses aufgezählt werden, welche durch Erhitzen im Gebläse erhalten wird; doch könnten sich möglicherweise schon gröfsere Spuren beginnender Zersetzung zeigen. W. HINRICHSEN[1] glaubt sogar, dafs bereits bei Steigerung der Temperatur über 100° hinaus teilweise Zersetzung eintritt.

Zwei dieser sechs Modifikationen haben hydraulische und erhärtende Funktionen, das Hemihydrat und die zweite anhydridische Modifikation; drei sind sogenannte „totgebrannte" Modifikationen; der natürliche Anhydrit, die erste und letzte anhydridische Modifikation; ihnen fehlen die Eigenschaften, welche jene beiden zu wertvollen technischen Produkten machen. Die erste anhydridische Form unterscheidet sich von dem Anhydrit und der letzten anhydridischen Modifikation dadurch, dafs sie unter gewissen Bedingungen Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung erlangen kann, worauf ich schon hingewiesen habe.[2] Allerdings weichen, in bezug auf den natürlichen Anhydrit die Versuchsergebnisse hinsichtlich seiner Hydratation und Erhärtung von einander ab, sie stimmen zwar darin überein, dafs er ohne weiteres nicht erhärtet, wenn er auch

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 746.
[2] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 442.

einer Hydratation zugänglich ist. Dagegen soll er nach einer älteren Mitteilung[1] diese Fähigkeit erlangen, wenn er längere Zeit bei 200—300° geglüht war;[2] aber es haben nachträglich von mir angestellte Versuche dieses Resultat nicht ergeben; sondern der geglühte Anhydrit verhält sich wie jeder andere.

Wenn VAN'T HOFF[3] diesen Anhydrit mit der ersten anhydridischen Modifikation für identisch hält, so möchte ich doch darauf hinweisen, dafs bei ersterem eine Umwandlung in eine hydratations- und erhärtungsfähige Form nicht beobachtet worden ist, während dieser Vorgang bei der ersten anhydridischen Modifikation durch lange Lagerung, mit sehr geringer, durch Zusatz positiver Katalysatoren, wie Natrium-, Kalium-, Ammoniumsulfat, mit grofser Geschwindigkeit sich vollzieht. Eher könnte der natürliche Anhydrit der letzten anhydridischen Modifikation an die Seite gestellt werden, bei welcher ebenfalls positive Katalysatoren eine mit Erhärtung verbundene Hydratation nicht herbeizuführen vermögen. Auch die erste anhydridische Modifikation ist ebenso wie das Hemihydrat, welches nach langer Lagerung in Anhydrit und das Dihydrat übergeht[4] als eine unbeständige Verbindung anzusehen.

Zwischen die beiden toten Formen des Calciumsulfates schiebt sich nun die zweite anhydridische Modifikation, welche zum Unterschied von der ersten ohne weiteres Reaktionsfähigkeit dem Wasser gegenüber besitzt. Es ist dies der sogenannte Estrichgips, dessen Natur VAN'T HOFF[5] als „ganz geheimnisvoll" bezeichnet hat.

In Anlehnung an ähnliche Tatsachen bei Elementen, z. B. bei dem Phosphor, bei welchem bei einem bestimmten Temperaturpunkte 300°, Eigenschaftsänderungen, besonders in chemisch-physiologischer Hinsicht hervortreten, könnten auch die verschiedenen anhydrischen Formen des Gipses alle „allotrope" Modifikationen angesehen werden.

Nun hatten meine Versuche über das Halbhydrat[6] ergeben, dafs seine Hydratationsgeschwindigkeit durch eine Reihe von katalytischen Stoffen, welche der Gattung der Salze, also der Elektrolyte, angehören, geändert, verzögert und beschleunigt werden kann, und

---

[1] GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorg. Chem., Bd. 2.
[2] *Z. anorg. Chem.*, l. c.
[3] *Tonindustrie-Ztg.* 26 (1902), 38.
[4] *Tonindustrie-Ztg.*, l. c.
[5] *Tonindustrie-Ztg.*, l. c.
[6] *Zeitschr. Baumaterialienkunde* 6 (1901), 19. 22.

zwar bei Zimmertemperatur; oberhalb etwa 40° verschieben sich diese Verhältnisse insofern, als durch die Maximaltensionen des Konstitutionswassers des Halbhydrates und der fraglichen Salzlösungen Störungen veranlafst werden.[1]

Die Ursachen dieser katalytischen Wirkungen lassen sich in der Vergröfserung oder Verringerung der Lösungstension des Gipses in diesen elektrolytischen Salzlösungen — in dem ersten Falle in komplexer Ionenbildung, in dem zweiten vermutlich in einer Kondensation des Lösungsmittelns — erkennen.

Die Frage, ob nun auch die zweite anhydridische Modifikation des Gipses, das gleiche Verhalten wie das Hemihydrat Salzlösungen gegenüber zeigen würde, konnte durch die nachstehenden Versuche im bejahenden Sinne entschieden werden. Auch die Hydratationsgeschwindigkeit des Estrichgipses ist katalytischen Einflüssen zugänglich, sie kann durch verschiedene Elektrolyte beschleunigt und verzögert werden.

Das zu diesen Versuchen benutzte Präparat stammte aus einem technischen Betriebe, war calciumsulfidhaltig, mit Kohlepartikeln versetzt und grob gemahlen; es wurde daher gesiebt und gefeint.

In qualitativer Hinsicht wirken die weiter unten namhaft gemachten Substanzen, welche zunächst wieder in verdünnten Lösungen angewendet wurden, teils als positive, teils als negative Katalysatoren, während eine grofse Anzahl sich indifferent verhält. Die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Konzentration der verwendeten Lösungen, bezw. der Menge der zugesetzten Stoffe und ihre Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit bestehen, sind dieselben,[2] wie bei der Hydratation des Hemihydrates.

Zum Vergleich sind in nachfolgender Tabelle dieselben Stoffe in bezug auf ihre katalytischen Wirkungen auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates und der zweiten anhydridischen Modifikation nebeneinander gestellt worden.

(S. Tabelle, S. 198.)

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, wirken verschiedene dieser Salze, wie NH_4Cl, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ nicht in demselben Sinne auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrates und des Anhydrids II, katalytisch ein, obwohl diese Vermutung nahe lag. Derselben entsprechend haben die Sulfate des Al, Na, K die gleiche

[1] *Zeitschr. Baumaterialienkunde* 7 (1902), Nr. 13.

[2] *Z. anorg. Chem.*, l. c.

	Hemihydrat:	Anhydrid II:
NaCl	→	→
NH_4Cl	→	←
$CaCl_2$	0	←
$MgCl_2$	→	←
$AlCl_3$	→	←
$K_2Cr_2O_7$	→	←
K_2SO_4	→	→
$Al_2(SO_4)_3$	→	→
KNO_3	→	→
$Na_2B_4O_7 + 10aq$	←	←[1]

Tendenz: sie beschleunigen die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats wie des Anhydrids II; das gleiche Verhalten zeigen die Nitrate des K und Na. Als starker Verzögerer erweist sich bei beiden Reaktionen Borax.

Bei dem Vergleich dieser positiven und negativen Katalysatoren in bezug auf die Intensität ihrer Wirkungen bei beiden Vorgängen ergibt sich, daſs sie bei Verwendung derselben Menge nicht den gleichen Grad der Wirksamkeit besitzen; so wirkt Kaliumsulfat bei der Hydratation des Hemihydrates stärker als bei der des Anhydrids II. Endlich wurde auch hier beobachtet,[2] daſs die Beeinflussung dieser Katalysatoren, sobald eine bestimmte, von dem sich hydralisierenden Stoffe und dem betreffenden Katalysator abhängige Grenze in Beziehung auf die Konzentration seiner Lösung erreicht ist, das Zeichen wechseln kann und statt der erwarteten Beschleunigung eine wiederum mit wachsender Konzentration der Lösungen steigende Verzögerung und umgekehrt eintritt; Natriumchlorid, welches in verdünnten Lösungen die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats, wie des Anhydrids II beschleunigt, wirkt in konzentrierten Lösungen, etwa von 11%igen an bis zum Sättigungspunkt, als negativer Katalysator.

Die Ursachen der katalytischen Beeinflussung durch diese elektrolytischen Substanzen sind auch hier in der verschieden groſsen Lösungstension des Anhydrids II in den Lösungen derselben zu suchen.

---

[1] Die Bedeutung dieser Zeichen ist die folgende: Der Pfeil nach rechts deutet die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine Null seine Wirkungslosigkeit.

[2] *Z. anorg. Chem.*, l. c.

In bezug auf die Löslichkeitsverringerung kann noch das ›THMUND-WILSMOREsche Prinzip[1] der Löslichkeitsbeeinflussung An- ›ndung finden, welches aussagt, dafs, wenn ein Stoff durch seinen ısatz zu einem Lösungsmittel dessen Lösungsvermögen für einen 'eiten Stoff erniedrigt, seine Löslichkeit selbst durch den zweiten ›ff erniedrigt wird.

Es besteht demnach ein Parallelismus zwischen gröfserer Lös- hkeit und Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit, und :minderter Löslichkeit und Verzögerung der letzteren. Dadurch det auch die Tatsache eine passende Erklärung, dafs einige dieser lze hinsichlich ihrer katalytischen Wirkungen auf die Hydra- ionsgeschwindigkeit des Hemihydrats und des Anhydrids II diffe- ren, denn das Verhalten der letzteren bestätigt nur die allgemeinere gel,[2] dafs bei den Modifikationen ein und desselben Stoffes, z. B. ı einzelnen festen Hydraten eines Salzes, der Betrag ihrer sungstensionen verschiedene Werte annehmen kann.

Diese gewonnenen Erkenntnisse lassen nun auch die Möglich- .t zu, über den Hydratations- und Erhärtungsvorgang des Hemi- lrats und des Anhydrids II ein einigermafsen klares Bild zu er- .ten.[3] Chemische, physikalisch-chemische und physikalische sachen liegen demselben zu grunde. Die Erhärtung ist nicht ›fs auf eine Verfilzung der Gipskrystalle zurückzuführen.[4] Zu- :hst ist erkennbar, dafs der sich hydratisierende und erhärtende ›ff in Lösung gehen mufs, ehe die Reaktion mit dem Wasser 'olgen kann. Die Hydratation geht mit um so gröfserer Ge- ıwindigkeit vor sich, je gröfser der Lösungsdruck dem Wasser genüber ist; daher hat Löslichkeitsvermehrung durch Zusätze Ver- ›fserung der Hydratationsgeschwindigkeit, Löslichkeitsverminderung, rringerung dieses Wertes zur Folge. Die eigentliche Hydratations- ıktion ist eine exothermische, welche in bezug auf das Hemi- lrat durch das schon erwähnte ZULKOWSKIsche Schema[5] aus- lrückt werden kann. Auch der Hydratations- und Erhärtungs- :gang des Anhydrids II läfst sich durch ein ähnliches Schema :anschaulichen. Als sekundäre Ursache ist dann nach Über- ıreitung des Löslichkeitsproduktes die krystallinische Abscheidung

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 611.
[2] W. NERNST, Theoretische Chemie. 3. Aufl.
[3] *Chem. Ztg.* **26** (1902), 69.
[4] Vergl. W. OSTWALD, Grundlinien d. anorg. Chemie.
[5] *Z. anorg. Chem.*, l. c.

aus der gesättigten Lösung anzusehen, welcher in der eigentlichen, lang dauernden Erhärtungsperiode eine gegenseitige Verwachsung und Verklammerung der Krystalle, welche auch etwaige, nicht hydratisierte Bestandteile umfafst, sich anschliefst, und die nunmehr die erwünschte Verfestigung des erhärtenden Gipses zur Folge hat.

Nun hat van't Hoff eine anhydridische Modifikation des Calciumsulfats auf besonderem Wege, allerdings auch durch längeres Erhitzen, aber nur bei 100°, dargestellt. Trotzdem gibt er der Vermutung Raum, dafs diese anhydridische Form bei der Hydratation des Estrichgipses eine Rolle spielt. Indessen besitzt das van't Hoffsche Anhydrid sehr grofse Hydratationsgeschwindigkeit, während dem Estrichgips ein sehr geringer Wert derselben eigentümlich ist. Die Möglichkeit einer zureichenden Erklärung scheint mir aber in einer Gesetzmäfsigkeit, welche auf alle derartigen Hydratations- und Erhärtungsvorgänge zutrifft, zu liegen; dieselbe läfst sich dahin formulieren, dafs die eigentliche aktive Masse, welche in möglichst grofser Feinung und daher mit gröfserem Lösungsdruck der Hydratationsreaktion am zugänglichsten ist, im Verhältnis zur inaktiven Menge nur gering zu sein braucht. So stellen im erhärtenden Portland-Zement[2] diese aktive Masse diejenigen Bestandteile derselben dar, welche sich glatt in 10%iger Salzsäure auflösen. In bezug auf den Estrichgips hat das van't Hoffsche Anhydrid die Funktion der aktiven Masse übernommen, während der übrige Teil der ersteren die inaktive Menge bildet, so dafs hierdurch der geringe Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit des Estrichgipses erklärlich erscheint. Erweist sich das van't Hoffsche Anhydrid als vollständig identisch mit dem Anhydrid II, so würden doch im ganzen vier anhydridische Formen des Calciumsulfates, einschliefslich der natürlichen, bekannt sein, deren physikalisch-chemische Eigenschaften stark von einander abweichen. Über die erste, anhydridische Modifikation, den sogenannten, totgebrannten Gips soll später ausführlich berichtet werden.

---

[1] *Tonindustrie-Ztg.*, l. c.

[2] Vergl. Habilitationsschrift: Der Portland-Zement vom physikalisch-chemischen Standpunkte.

Stuttgart, I. Chem. Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1903.

Über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate.

Von

PAUL ROHLAND.

Die nachfolgenden Untersuchungen erstrecken sich nur auf eine Reihe schwefelsaurer Salze der Metalle, obgleich der Hydratations- und Erhärtungsvorgang eines technisch höchst wichtigen Produktes, des Portland-Zements, ähnliche Grundlagen besitzt.

Die charakteristischen Merkmale einer Hydratationsreaktion, mögen organische oder anorganische Stoffe an ihr beteiligt sein, hatte ich schon früher[1] namhaft gemacht: das Wassermolekul ist als solches an der Reaktion beteiligt; ihre Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Temperaturschwankung bei weitem empfindlicher berührt, als es bei sehr vielen anderen Reaktionen der Fall ist. Ist der sich hydratisierende Stoff in der festen Formart, so mufs seine Lösung der Wasserbindungsreaktion vorausgehen. Endlich sind alle Hydratationsreaktionen zu solchen Vorgängen[2] zu zählen, welche freiwillig verlaufen können, deren Reaktionsgeschwindigkeit aber durch positive und negative Katalysatoren geändert, beschleunigt oder verzögert werden kann.

Einigen dieser Hydratationsreaktionen schliefsen sich nun Erhärtungsvorgänge an, welche, zum Teil wenigstens, nämlich bei den hydraulischen, die Stoffe in einen so gut wie wasserunlöslichen Zustand zu überführen vermögen. Ein Zusammenhang zwischen Hydratations- und Erhärtungsreaktion läfst sich bei den Sulfaten der Metalle erkennen, wobei noch die Temperatur eine wichtige Rolle spielt. Die Frage, welche dieser schwefelsauren Salze einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion zugleich zugänglich sind, läfst sich

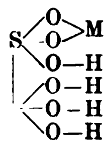
[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 15. 458.

[2] W. OSTWALD, Grundrifs. 3. Aufl.

am einfachsten mit Hilfe der Phasenregel von GIBBS dahin beantworten, dafs es diejenigen sind, welche einen mehrfachen, und zwar mehr als dreifachen Punkt aufweisen, welcher durch das gleichzeitige Vorhandensein von vier oder mehr Stoffformen gekennzeichnet ist, da an demselben im Gleichgewicht nebeneinander

hydratisches Salz, anhydridisches Salz, Lösung, Dampf

befindlich sein können, an welchem die Anzahl der Bestandteile mindestens, $B = 2$ und die der Phasen, $P = 4$ ist. Dieser mindestens vierfache Punkt ist durch eine bei bestimmter Temperatur vor sich gehende Umwandlungserscheinung charakterisiert[1] und liegt unweit der gleich zu erwähnenden Umwandlungspunkte. Nur unterhalb derselben sind diese Sulfate zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigt; dieselben können einen angemessenen und übersichtlichen Ausdruck in dem schon erwähnten[2] ZULLKOWSKIschen Schema und dessen Ausdehnung auf die übrigen Sulfate finden, auf welche das Phasengesetz in der oben angedeuteten Weise angewendet werden kann. Demnach würden die erhärteten Sulfate als Salze hydrierter Di-Tetra-Hexa-polyschwefelsäuren, entsprechend dem Schema:



wo M das betreffende Metall bedeutet, und dessen Weiterbildung betrachtet werden können.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch positive und negative Katalysatoren, deren katalytischer Einflufs auf die Vergröfserung oder Verkleinerung der Lösungstension des in Frage kommenden Sulfats zurückgeführt werden mufs, beschleunigt oder verzögert werden; doch wirken diese Katalysatoren auf die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge der einzelnen Sulfate nicht in dem gleichen Sinne; während beispielsweise Borax die Hydratationsgeschwindigkeit des Natriumsulfats beschleunigt, erweist es sich bei der Hydratation des Hemihydrats und des anhydridischen Calciumsulfats als Verzögerer. Diese Reaktionen sind, entsprechend der oben gegebenen Definition der Hydratationsreaktion, freiwillig verlaufende Vorgänge; wie das Hemihydrat des Calciumsulfats in normales Calciumsulfat und eine

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20** (1902), 4255.

[2] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 442.

anhydridische Modifikation von selbst nach langem Lagern übergeht,[1] so werden auch die wasserärmeren Verbindungen der übrigen Sulfate analoge Veränderungen erfahren; demgemäfs sind in diesem Sinne auch die Mineralien, wie Leonit, Kieserit, Kröhnit unbeständige Verbindungen.

Um nun zu diesen Umwandlungspunkten zu gelangen, sind zwei Wege gangbar; einmal können sie durch längeres Erhitzen der betreffenden Sulfate bei bestimmter konstanter Temperatur erreicht werden; zweitens kann man zu ihnen durch eine solche Anordnung von zwei oder mehreren Sulfaten gelangen, dafs durch ihre Vereinigung bei einer bestimmten Temperatur aus ihren wasserreicheren Komponenten Wasseraustritt erfolgt.

Die einzelnen Umwandlungspunkte sind die folgenden; sie erstrecken sich über ein ziemlich grofses Temperaturgebiet, dessen obere Grenze etwa bei 300° liegt.

$$Na_2SO_4, 10H_2O + CuSO_4, 5H_2O \overset{21^\circ}{\rightleftarrows} Na_2SO_4 . CuSO_4, 2H_2O + 13H_2O$$

Na_2SO_4, $CuSO_4$, $2H_2O$ kommt in der Natur vor und wird als Kröhnit[2] bezeichnet.

$$Na_2SO_4\, 10H_2O + MgSO_4, 7H_2O \overset{22^\circ}{\rightleftarrows} \underset{\text{Astrakanit}^3}{Na_2Mg(SO_4)_2}, 4H_2O + 13H_2O$$

Bemerkenswert ist, dafs die einzelnen Komponenten viel höhere Umwandlungspunkte als die Doppelverbindungen besitzen:

Kröhnit 21°, Na_2SO_4 33°, $CuSO_4$ 250°;
Astrakanit 22°, Na_2SO_4 33°, $MgSO_4$ 150° bezw. 200°.

$$Na_2SO_4, 10H_2O \overset{33^\circ}{\rightleftarrows} Na_2SO_4 + 10H_2O,$$

$$K_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O \overset{93^\circ}{\rightleftarrows} \underset{\text{Leonit}^4}{K_2Mg(SO_4)_2 4H_2O} + 2H_2O$$

$$ZnSO_4, ZH_2O \overset{100^\circ}{\rightleftarrows} ZnSO_4, 6H_2O + H_2O.$$

Ein zweiter Umwandlungspunkt, bei welchem ein anhydridisches Sulfat gebildet wird, läfst sich nur schwierig bei viel höherer Temperatur erhalten, da teilweise Zersetznng stattfindet.

---

[1] *Tonindustrie-Ztg.* 26 (1902), 430.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1902), 15.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1902), 4255.
[4] *Ber. Berl. Akad.* 1897; *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 307.

$$CaSO_4, 2H_2O \overset{107^\circ}{\rightleftarrows} CaSO_4, {}^1/_2 H_2O + 1^1/_2\ H_2O$$

$$MnSO_4, 7H_2O \overset{115^\circ}{\rightleftarrows} MnSO_4, 3H_2O + 4H_2O$$

$$CaSO_4, 2H_2O \overset{130^\circ}{\rightleftarrows} \underset{\text{I. anhydridische Modifikation}^1}{CaSO_4} + 2H_2O$$

$$MgSO_4, 7H_2O \overset{150^\circ}{\rightleftarrows} \underset{\text{Kieserit}}{MgSO_4, H_2O} + 6H_2O$$

$$MgSO_4, 7H_2O \overset{200^\circ}{\rightleftarrows} MgSO_4 + 7H_2O.$$

Das Magnesiumsulfat weist zwei Umwandlungspunkte auf, von welchem bei dem ersten der in der Natur vorkommende Kieserit, bei dem zweiten die anhydridische Modifikation entsteht.

$$CuSO_4, 5H_2O \overset{250^\circ}{\rightleftarrows} CuSO_4, + 5H_2O.$$

In gewissen Beziehungen zu den Hydratations- und Erhärtungsreaktionen dieser Sulfate stehen ihre Verwitterungsvorgänge; es sind da drei Möglichkeiten vorhanden: auch für diese hydratisierten und erhärteten Sulfate wird die Regel[2] Geltung haben, dafs diejenigen, welche mit ihrem Verwitterungsprodukt über 0.7, dem mittleren Wasserdampfdruck der Luft hinausgehen, verwittern, während diejenigen, deren relativer Dampfdruck weit unter 0.6 liegt, der Verwitterung widerstehen. Ist ersteres der Fall — die Tendenz zur Verwitterung ist bei dem Ferrosulfat und Natriumsulfat am gröfsten, bei dem Kadmiumsulfat am kleinsten —, so kann man entweder bei einfacher Deshydratisierung zu den oben charakterisierten Umwandlungspunkten gelangen, oder es finden noch mit den übrigen Bestandteilen der Luft Reaktionen statt, so dafs vollständige Zersetzung die Folge ist.

[1] Vergl. die vorstehende Abhandlung.
[2] W. Ostwald, Grundrifs. 3. Aufl.

Stuttgart, I. Chem. Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1903.

lotiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt.

Von

KARL SEUBERT.

Unter obigem Titel brachte diese Zeitschrift unlängst[1] eine Mit-
ng des Herrn PAUL KÖTHNER, in welcher er die Ansicht ver-
, dafs der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht des
urs zur Zeit näher an 127.7 (O = 16), bezw. 126.7 (H = 1) liegt,
an 127.6 und 126.6, wie ich in Übereinstimmung mit der inter-
onalen Atomgewichtstabelle für 1903 vor kurzem in einem kleinen
satze angegeben hatte.[2] An und für sich wäre darüber wenig
r zu sagen, als dafs hier Meinung gegen Meinung steht, dafs
erste Dezimale schon unsicher ist und dafs man über eine Ab-
dung auf 127.6 oder eine Aufrundung auf 127.7 wie über alles
eifelhafte streiten kann. Herr KÖTHNER knüpft in seinen Aus-
rungen jedoch an meine oben erwähnte kleine Mitteilung mehr-
h in einer Weise an, die Mifsverständnisse bei dem ferner-
enden Leser nicht ausschliefst, und zieht Folgerungen allgemeinerer
, die mir sachlich nicht begründet erscheinen, so dafs eine Klar-
lung wohl berechtigt ist.

Zunächst ist zu bemerken, dafs mein kleiner Aufsatz als eigent-
es Thema „die Stellung des Tellurs im natürlichen System der
ente" behandelte und es somit in erster Linie darauf ankam,
Leser zu zeigen, dafs die weitaus überwiegende Zahl der Be-
ungen dieses Atomgewichtes Werte ergaben, die so viel über
des Jodes liegen, dafs eine Umstellung der beiden Elemente
fs der Forderung des periodischen Systems zur Zeit nicht zu-

[1] Band 34 (1903), 403.

[2] *Z. anorg. Chem.* 33 (1903), 246.

lässig erscheint. Es war für diesen Zweck völlig ausreichend, die betreffenden Werte mit einer zum Teil schon recht unsicheren Dezimale aufzuführen und auf die Mitteilung einer zweiten zu verzichten. Diese Zahlen bezeichnet nun Herr Köthner als „entschieden zum Teil schon durch zu weit gehende Kürzung entstellt“ und stellt ihnen die „genauen“ oder „richtigen“ Werte gegenüber, wobei es sich wohl empfohlen hätte, zu bemerken, dafs sich diese Bezeichnungen nur mit der Einschränkung verstehen, dafs die betr. Werte nach seinem Dafürhalten genau und richtig sind.

Ich gebe nachstehend die Köthnersche Zusammenstellung wieder, vermehrt um die dem Erdmannschen Lehrbuch[1] entnommenen Werte der letzten Spalte:

	Seuberts Tabelle O = 16	Richtige Zahlen O = 16	Seuberts Zahlen H = 1	Genaue Werte H = 1	Erdmanns Werte H = 1
Berzelius	128.8	128.8	127.84	127.84	127.9
„	128.3	128.3	127.34	127.34	127.3
v. Hauer	127.8	127.8	126.84	126.84	126.9
Wills	127.7	127.7	126.74	126.74	126.8
Brauner	127.7	127.68₃	126.74	126.72₅	126.[illegible]
Staudenmaier	127.5	127.62	**126.54**	**126.66**	126.[illegible]
Metzner	127.9	127.96	**126.94**	**127.00**	126.[illegible]
Chikashigé	127.6	127.59	126.64	126.63	126.[illegible]
Steiner	126.4	126.46	**125.45**	**125.51**	125.[illegible]
Pellini	127.6	127.64	126.64	126.68	126.[illegible]
Köthner	127.6	127.64	126.64	126.68	126.[illegible]
Gutbier	127.5	127.51	126.54	126.55	126.[illegible]
Scott	127.7	127.68₃	126.74	126.72₅	—
Mittel aus allen Bestimmungen	127.70	127.722	126.741	126.763	
Mittel seit Brauner (exkl. Steiner)	127.64	127.668	126.678	126.706	[126.[illegible]

Wie ein Blick auf diese Zahlenreihen zeigt, sind die Un[illegible]schiede zwischen meinen Zahlen und denen Köthners und Erdma[illegible] fast ausnahmslos recht geringfügig; in den wenigen (durch fet[illegible] Druck hervorgehobenen) Fällen, in denen sie etwas erheblicher s[illegible]

[1] 3. Auflage, S. 722.

weichen die Werte des Herrn Kollegen ERDMANN, dessen Kompetenz Herr KÖTHNER vielleicht anerkennt, durchweg weiter von den KÖTHNERschen ab als die meinigen. Welches sind nun da die „genauen“ und „richtigen“ Werte? Sinkt nicht angesichts solcher Tatsachen die Aufführung zweiter oder gar dritter Dezimalen im Endergebnis zur Zahlenspielerei herab?

Wenn ich angegeben habe, dafs „als wahrscheinlichster Wert las Mittel aus den neueren zuverlässigsten Bestimmungen, Te = 127.6 der, bezogen auf H = 1, Te = 126.6“ erscheint, so habe ich mich rohl auf Kosten der Deutlichkeit zu knapp gefafst. Ich hätte im inzelnen angeben müssen, welche Bestimmungen und mit welchem ewichte sie bei der Wahl des wahrscheinlichsten Wertes berücksichtigt worden sind. Dann wäre Herrn KÖTHNER der Irrtum erspart eblieben, als ob ich für die Werte von WILLS und von STEINER ie Gleichberechtigung mit denen von SCOTT oder mit BRAUNERS ellurbromidreihe verlangte. Ein näheres Eingehen hierauf war aber reder dort geboten, noch ist es hier notwendig; hervorgehoben mufs ur werden, dafs die Ermittelung des wahrscheinlichsten Wertes ines Atomgewichtes aus einer Reihe von Bestimmungen bekanntich nicht einfach im Ziehen des arithmetischen Mittels aus den orliegenden Zahlen, unter Erteilung „gleichen Stimmrechts“ an alle esteht; die rechnerische Begabung zur Lösung dieser Aufgabe wird nir Herr KÖTHNER doch wohl noch zutrauen. Es handelt sich vielnehr hierbei um kritische Erwägungen, die sich in starre Normen icht einzwängen lassen, und die beim redlichsten Streben nach Sachlichkeit doch immer noch subjektive Färbung behalten. So kommt es, dafs selbst bei unseren besser bestimmten Atomgewichten sich nicht selten erheblichere Differenzen in den Zahlen der Tabellen von verschiedenen Autoren finden, wie z. B. die von CLARKE[1] gegebene Zusammenstellung seiner eigenen Tabelle mit der von RICHARDS und jener der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für 1901 zeigt. Das ist auch der Grund, dafs wir zur Erzielung einheitlicher Atomgewichtswerte für Wissenschaft und Praxis auf gegenseitige Verständigung durch Vermittelung von Kommissionen angewiesen sind; läge die Sache so klar und rechnerisch

---

[1] Ninth Annual Report on Atomic Weights. Determinations Published in 1901 (nicht 1902, wie dort angegeben; lies auch Te 126.7 statt 126.1). *Journ. Am. Chem. Soc.* 24 (1902), 213—215.

bestimmt, wie dies Herr Köthner anzunehmen scheint, so wäre dieser Umweg entbehrlich.

Nach Auffassung Köthners ist meine Zahl 126.6 für Tellur „leider auch in die auf die Wasserstoffeinheit begründete Atomgewichtstabelle übergegangen“. Dies Bedauern ist auch insofern nicht angebracht, als nicht meine Zahl in jene Tabelle, sondern die Werte der Tabelle in meine Ausführungen übergegangen sind, da ich keinen hinreichenden Grund zur Abänderung jener Werte sah. Noch in die Tabelle von 1901 hatte die Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft Te = 127 (O = 16) und 126 (H = 1) aufgenommen, welche Werte, nach den Köthnerschen Normen beurteilt, freilich stark „unrichtig“ waren; als dann während der Drucklegung der Tabelle für 1902 die Arbeiten von Köthner, sowie von Pellini erschienen, änderte die Kommission den früheren Wert 127 in 127.6 ab, unter ausdrücklicher Bezugnahme auf die beiden Arbeiten, deren Bedeutung somit gewürdigt wurde, wenn auch die zweite Dezimale als zu unsicher keine Aufnahme fand. Diese Zurückhaltung erwies sich bald darauf als zweckmäfsig, als Gutbier 127.5 und später Scott (nach einer vorläufigen Mitteilung) 127.7 fand. Der Wert 127.6, sowie der ihm am nächsten kommende 126.6 (für die Tabelle H = 1) wurde dann in den Bericht der engeren internationalen Kommission aufgenommen; die zweite Dezimale wurde auch im letzteren Falle vermieden, um nicht dem betr. Werte den Anschein einer gröfseren Zuverlässigkeit zu geben, als ihm nach dem Urteil der Kommission zukommt. Das ist der „methodische Fehler“, der nach Ansicht des Herrn Köthner „hier vorliegt und als lehrreich für Atomgewichtsrechnungen überhaupt näher entwickelt zu werden verdient“, was hiermit geschehen sein soll. Derartige „Fehler“ wird Herr Köthner bei einer Revision der Atomgewichtswerte unserer Tabelle noch mehr finden; er wird aber auch, wenn er sich erst mit Atomgewichtsbestimmungen literarisch und experimentell soviel beschäftigt haben wird, wie ich, in seinem Vertrauen auf die Zuverlässigkeit zweiter oder gar dritter Dezimalstellen vielfach wankend werden und zur Erkenntnis kommen, dafs es sich dabei oft nur um eine Pseudo-Genauigkeit handeln kann, und dafs man Gefahr läuft (um mit Berzelius zu reden), „Mücken abzuseihen und Kamele zu verschlucken“.

Von Interesse ist die Entdeckung der Arbeit von Kuno Heberlein durch Herrn Köthner, und es wäre sehr dankenswert, wenn er sich die Mühe nehmen würde, die Atomgewichtsbestimmung m-

dem anscheinend ja reinen HEBERLEINschen Material zu wiederholen; die Bestätigung der niederen HEBERLEINschen Zahl 127.0, bezw. 126.0 würde natürlich die Entscheidung für einen bestimmten Wert von Te wieder wesentlich erschweren. Jedenfalls darf man von der Untersuchung bei dem Geschick des Experimentators eine weitere Förderung der vielumstrittenen Frage nach dem wahren Atomgewicht des Tellurs erwarten.

Hannover, Laboratorium f. anorg. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1903.

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Über die Unfälle beim chemischen Arbeiten. I. Hälfte, von Karl Egli. (*Beilage zum Programm der Kantonschule Zürich* **1902.**)

Allgemeiner numerischer Zusammenhang zwischen den Atomgewichten, von J. H. Vincent. (*Phil. Mag.* [6] **4,** 103—15.)

Jeder Versuch, einen zahlenmäſsigen Zusammenhang der Atomgewichte zu konstruieren, muſs als fehlgeschlagen bezeichnet werden, so lange, als, wie bei dem vorliegenden, nicht alle Atomgewichte nach demselben Prinzip berechenbar sind mit einer Genauigkeit, die unserer Kenntnis der einzelnen Atomgewichtszahlen entspricht. *A. Thiel.*

Vorschlag, betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache, von Hugh Marshall. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41,** 103—106.)

Nach dem beachtenswerten Vorschlage des Verfassers soll in den etwas systemlosen Gebrauch von Gleichheitszeichen und Richtungspfeilen Ordnung gebracht werden.

Das Zeichen $\dashrightarrow$ soll in den Fällen gebraucht werden, in denen es lediglich auf die Entstehung eines einzelnen Stoffes ohne Rücksicht auf den quantitativen Verlauf und das Vorhandensein von Nebenprodukten ankommt.

Das Zeichen $\leftrightarrows$ modifiziert der Verfasser für verschiedene Arten von Reaktionen; umkehrbare sollen durch $\leftrightarrows$, nicht umkehrbare durch $\rightrightarrows$ bezeichnet werden; für Umkehrbarkeit bei einer bestimmten Temperatur wird das Zeichen $\leftleftarrows \overset{t^0}{- -} \rightrightarrows$ vorgeschlagen. Das Gleichheitszeichen soll nur bei stöchiometrischen oder kalorimetrischen Angaben ohne Rücksicht auf die Realisierbarkeit des Vorganges Verwendung finden.

— Es gibt nun sehr viele Reaktionen, deren Charakter im Sinne des obigen nicht bekannt ist, oder bei denen man die Möglichkeit eines Gleichgewichtszustandes ausdrücken möchte. Für letztere Art von Reaktionen wäre vielleicht das Zeichen $\overline{\underline{\diagup}}$ zweckmäſsig. Zur Charakterisierung der Umkehrbarkeit bei einer bestimmten Temperatur braucht

übrigens gar kein besonderes Zeichen eingeführt zu werden, sondern es kann einfach das Zeichen $\rightleftarrows$, mit Temperaturangaben versehen, benutzt werden. Die Temperatur würde man dann zweckmäfsig in der Weise eintragen, dafs der der Zahl benachbarte Pfeil (je nachdem sie also über oder unter dem Zeichen steht) die Richtung angibt, in welcher die Reaktion bei Temperaturerhöhung fortschreitet. Demgemäfs lassen sich die folgenden Beispiele aufstellen:

$$MnO_4' \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot}.$$
$$SrSO_4 + CO_3'' \rightleftarrows SrCO_3 + SO_4''.$$
$$KClO_4 \rightrightarrows KCl + 2O_2.$$
$$Na_2SO_4.10H_2O \overset{33^\circ}{\rightleftarrows} Na_2SO_4 + 10H_2O.$$
$$\text{Schwefel monos.} \underset{98^\circ}{\rightleftarrows} \text{Schwefel rhomb.}$$
$$NO + NO_2 \geqq N_2O_3.$$
$$H_2 + O_2 = H_2O_2.$$

A. Thiel.

Der neunte Bericht der amerikanischen Kommission für Atomgewichte, von H. Erdmann. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 669—70.)

Klassifikation der Elemente, von Henry E. Armstrong. (*Proc. Roy. Soc. London* **70**, 86—94.)

Über das Gasdruckgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilber, von Lord Rayleigh. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 71—86.)

Während der Verfasser bis zu 1 mm strenge Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes nachgewiesen hatte (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 712), findet er zwischen 75 und 150 mm bei Stickstoffoxydul, Sauerstoff und Argon bereits geringe Abweichungen; die bei Luft und Wasserstoff beobachteten gehen nicht über die Versuchsfehler hinaus. *A. Thiel.*

Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. IV. Die Löslichkeit der Doppelsulfate der Formel $M_2^{I}M^{II}(SO_4)_2.6H_2O$, von James Locke. (*Amer. Chem. Journ.* **27**, 455—81.)

Eine genaue Bestimmungsmethode der Zusammendrückbarkeit von Dämpfen, von B. D. Steele. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 165.)

Über den Zusammenhang zwischen latenter Verdampfungswärme und Dampfdichte, von W. J. Kurbatoff. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 250—87.)

Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen und über eine Formel für die latenten Verdampfungswärmen, von Alexander Findlay. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 28—36.)

Ganz analog der Berechnung der Dampfspannungskurve eines Stoffes aus der eines anderen und zwei beliebigen Punkten der ersteren nach

RAMSAY und YOUNG läfst sich, wie der Verfasser experimentell nachweist, die Löslichkeitskurve eines Stoffes aus der eines anderen, ebenso die Kurve der Gleichgewichtskonstanten berechnen. Die Ionisation spielt in den untersuchten Fällen keine Rolle.

Vermutlich wird ein ähnlicher Charakter der Löslichkeitskurven Vorbedingung sein. *A. Thiel.*

Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung, von J. TRAUBE. (*Ann. Phys.* **8**, 267—311.)

Numerische Studien über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten, von PH. A. GUYE und L. FRIDERICH. (*Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **13**, 559—68.)

Über eine Erweiterung des Begriffes der kritischen Gröfsen, von A. BATSCHINSKY. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 629—34.)

Die Veränderung der Oberflächenspannung und Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur, von E. C. C. BALY und F. G. DONNAN. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 115—16.)

Die Bestimmungen des Molekulargewichts ergaben bei den untersuchten Gasen monomolekulare Beschaffenheit auch im flüssigen Zustande. *A. Thiel.*

Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und ihrer chemischen Konstitution, von ALEXIUS BATSCHINSKY. (*Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou* **1902**, 1—23.)

Atomige und molekulare Schmelzwärme, von P. W. ROBERTSON. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 131—32.)

Über die Beziehungen zwischen dem krystallinischen und flüssigen Zustande, von G. TAMMANN. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, Phys. Teil, 67—153.)

Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe, von KARL SCHAUM und FRIEDRICH SCHÖNBECK. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 652—62.)

Aus der Schmelze von Benzophenon scheidet sich nicht immer zunächst die metastabile Modifikation aus, sondern oft direkt die höher schmelzende stabile. Letztere schiefst gewöhnlich an bestimmten („kritischen") Stellen der Gefäfswand an. Erhitzen auf über 300° veranlafst besonders das Auftreten der metastabilen Form, ruft also Unterkühlungserscheinungen hervor. Diese werden auch durch fremde Beimischungen sehr begünstigt; ähnlich wirkt längeres Erhitzen, vermutlich nicht nur wegen der Zerstörung der „kritischen" Stellen, sondern auch wegen einer geringen Veränderung der Schmelze. *A. Thiel.*

Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle, von R. HOLLMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 561—76.)

Die Temperatur der Umwandlung eines höheren Hydrats in ein niederes bei der Berührung mit der Mutterlauge wird, wie zu erwarten, durch isomorphe Beimischung eines anderen Salzes in der festen Phase verändert. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Systeme $(Mn, Zn)SO_4 . 7 H_2O$ und $(Mn,Cu)SO_4 . 7 H_2O$. Die Spaltungskurven können ein Maximum oder ein Minimum aufweisen oder auch ohne ausgezeichnete Punkte verlaufen. *A. Thiel.*

Über die Unterscheidung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie, von GIUSEPPE BRUNI. (*Atti R. Acc. dei Lincei Roma* [5] **11**, I, 386—89.)

Polymorphie verlangt Stabilität des Gleichgewichts der höher schmelzenden Modifikation mit der flüssigen Phase, nicht-stabiles der niedriger schmelzenden, während bei chemischer Isomerie jede Verbindung ihren eigenen stabilen Schmelzpunkt besitzt. Da letztere, auch wenn sie leicht ineinander übergehen, sich wie andere chemisch verschiedene Stoffe verhalten, so lassen sich Schmelzpunktserniedrigungen eines Stoffes durch den anderen und kryohydratische Erscheinungen beobachten, was bei polymorphen Stoffen unmöglich ist. Letztere zeigen niemals fortschreitende Schmelzpunktsänderung bei Zusatz der einen Modifikation zur anderen, sondern stets entweder den labilen oder, wenn überhaupt etwas von der stabilen Form vorhanden ist, den stabilen Schmelzpunkt. *A. Thiel.*

Ausdehnungskoëffizienten des Eisens, krystallwasserhaltiger Salze, der festen Kohlensäure und anderer Substanzen bei niedrigen Temperaturen, von JAMES DEWAR. (*Chem. News* **85**, 277—79; 289—90.)

Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Elektrolyte, von THOS. C. HEBB. (*Trans. of the Nova Scotian Inst. of Science* **10**, 409—21.)

Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch konzentrierte Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen, von HARRY C. JONES und FREDERIK H. GETMAN. (*Amer. Chem. Journ.* **27**, 433—44.)

Teilbarkeit der Atome, von A. STANLEY MACKENZIE. (*Journ. Franklin Inst.* **153**, 451—68.)

Die Annahme des Verfassers, dafs die negativen Elektronen die Uratome seien, aus denen sich alle übrigen Stoffe aufbauen, mufs vorläufig als vage Spekulation bezeichnet werden. *A. Thiel.*

Die Bedeutung der Änderung der Atomvolume. II. Die wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindung und eine neue Atom-

hypothese, von TH. W. RICHARDS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 597 bis 610.)

Zwischen der Änderung der Atomvolume bei der Vereinigung zweier Elemente und der Reaktionswärme besteht ziemlich nahe Proportionalität, welche die Annahme einigermafsen berechtigt erscheinen läfst, dafs die bei einer Reaktion erfolgende Kontraktion die Veranlassung zur Entstehung der Reaktionswärme ist. An Stelle der Vorstellung der Atome als unelastische Körper von absoluter Härte wird bedeutende Kompressibilität und eventuelle gegenseitige Berührung angenommen. *A. Thiel.*

Über Haupt- und Nebenvalenzen und über die Konstitution der Ammoniumverbindungen, von A. WERNER. (*Lieb. Ann.* **322**, 261—96.)

Über die Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen, von FREDERICK WILLIAM SKIRROW. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 139—60.)

Mischungen mit maximalem und minimalem Dampfdruck, von J. P. KUENEN und W. G. ROBSON. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 116—32.)

Die Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt, von ED. VON STACKELBERG. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 96—100.)

Über pyrochemische Reaktionen, von PAUL ROHLAND. (*Chem. Ztg.* **26**, 465—69.)

Für den Reaktionsverlauf bei hohen Temperaturen ist, wie unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen, das Gesetz vom kleinsten Zwang mafsgebend. Die Annahme elektrolytischer Dissoziation als Vorbedingung der Reaktionsfähigkeit auch bei hohen Temperaturen ist wohl nur in sehr beschränktem Mafse richtig. *A. Thiel.*

Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können, von P. A. MEERBURG. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 641—89.)

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, von MAX ROLOFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 525—37; 561—67; 585—600.)

In sehr dankenswerter Weise bespricht der Verfasser die experimentellen Grundlagen der Ionentheorie, ihre Lehre und ihre Bedeutung für die analytische und praktische Chemie. Die hier gegebene, genügend elementare Darstellungsweise soll vornehmlich dem in der Praxis stehenden Chemiker, der keine Zeit und Gelegenheit hat, sich an der Hand der Lehrbücher oder durch das fortlaufende Studium der einschlägigen Literatur über diesen Teil der modernen physikalischen Chemie zu unterrichten, zeigen, dafs die vielfach angefochtene und fast ebenso oft mifsverstandene Ionentheorie ein wohlgefügtes experimentelles Rückgrat besitzt und auf allen Gebieten nutzbringend wirkt. *A. Thiel.*

Chemische Veränderung und elektrische Leitfähigkeit von Gasen, von HENRY E. ARMSTRONG. (*Chem. News* **85**, 241—43.)

Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten, von BR. SABAT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 224—31.)

Leitungswiderstand bezw. -vermögen von Metallen, Legierungen und gelösten Elektrolyten, von RUDOLF MEWES. (*Zeitschr. Elektrochem.* **9**, 80—89.)

Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt, von P. EVERSHEIM. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 539—67.)

Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel, von AUGUST HAGENBACH. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 568—74.)

Der Verfasser hat im Gegensatze zu WALDEN und CENTNERSZWER (*Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 514) gefunden, daſs Lösungen mancher Salze in flüssigem Schwefeldioxyd auch noch weiter Leitfähigkeit zeigen, wenn die kritische Temperatur überschritten wird. Kupfer zeigt gegen Platin in dieser gasförmigen Lösung ein Potential von 0.116 Volt. Die Zelle kann sehr gut meſsbare Ströme liefern. *A. Thiel.*

Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung, von F. KOHLRAUSCH und H. VON STEINWEHR. (*Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin* **26**, 581—87.)

Fortsetzung der früheren Untersuchungen (*Sitzungsber.* **1899**, 665; **1900**, 1002). *A. Thiel.*

Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen, von B. D. STEELE. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 689—736.)

Methode und Bedingungen einer exakten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit ohne Benutzung farbiger Indikatoren. *A. Thiel.*

Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten, von R. ABEGG und W. GAUS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 737—45.)

Ionengeschwindigkeit in salzhaltigen Flammen, von GEORGES MOREAU. (*Compt. rend.* **134**, 1575—77.)

Bestimmung der Überführungszahl einiger Salze in Phenol, von E. H. RIESENFELD. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 609—15.)

Über die antiseptische Funktion des H-Ions verdünnter Säuren, von MANFRED BIAL. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 513—34.)

Die gärungshemmende Wirkung der Säuren ist eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration, wie durch Versuche mit Säuren verschiedener Stärke nachgewiesen wird. Die Vermehrung der Ionisation durch Neutralsalzwirkung ist an der erhöhten antiseptischen Wirkung erkennbar. Chlornatrium in geringer Konzentration wirkt jedoch abschwächend auf die antiseptische Funktion, vermutlich nicht aus chemischen, sondern aus physiologischen Gründen. *A. Thiel.*

Entgegnung gegen Dr. Urbasch, von P. DRUDE. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 229—30, vgl. ebenda **8**, 150.)

Über die Temperaturkoëffizienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Elemente umfassendes Gesetz, von FRIEDRICH KOHLRAUSCH. (*Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin* **26**, 572—80.)

Zur Thermodynamik und Dissoziationstheorie binärer Elektrolyte von MAX PLANCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 212—23.)

Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung, von V. ROTHMUND und N. T. M. WILSMORE. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 611—28.)

Doppelsalze in Lösung, von P. N. EVANS. (*Chem. News* **86**, 4.)

Die Löslichkeit einer ganzen Anzahl von Elektrolyten wird durch gleichionige Zusätze nicht vermindert. Der Verfasser erklärt diese Erscheinung durch die Bildung von Doppelsalzen in der Lösung. Darunter sind wohl hauptsächlich komplexe Verbindungen zu verstehen, von denen sich ja die Doppelsalze eben durch ihren Charakter als Krystallstrukturverbindungen unterscheiden. Im besonderen ist das Ausbleiben einer Fällung beim Zusatze von Schwefelsäure zu Kaliumsulfatlösungen wohl sehr einfach durch die Bildung primärer Sulfationen und durch die gröfsere Löslichkeit des primären Kaliumsulfates zu erklären. *A. Thiel.*

Neue Versuche über galvanische Ketten, die auf der Wechselwirkung zweier Flüssigkeiten beruhen, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **134**, 1461—78.)

Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln, von E. H. RIESENFELD. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 616—24.)

Über die Depolarisation der Wasserstoffelektrode durch Körper der aromatischen Reihe, von A. PANCHAUD DE BOTTENS. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 305—15; 332—46.)

Über die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten, von W. NERNST und A. LESSING. (*Nachr. K. Ges. Wiss. Götting.* **1902**, 146—59.)

Durch Messung der Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff und Wasserstoff bis zur Erreichung eines bestimmten Potentials auf der andern Plattenseite durch Platinplatten diffundieren, wurde ermittelt, dafs die

beobachteten Erscheinungen nicht von einer Diffusion, sondern nur von mechanischer Durchlässigkeit der dünnen Platinwand herrühren können. Dagegen war bei Palladium eine Diffusion von Wasserstoff, aber nicht von Sauerstoff, nachzuweisen. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen, von ALEX. DE HEMPTINNE. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 101—02.)

Vergleich der Strahlungen von radioaktiven Substanzen, von E. RUTHERFORD und H. T. BROOKS. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 1—23.)

Spektra, die von der Dissoziation des Wasserdampfes herrühren, und das Auftreten dunkler Linien in Gasspektren, von JOHN TROWBRIDGE. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 156—61.)

Ein beim Durchschlagen sehr starker Induktionsfunken durch Wasser entstehendes, überaus helles. Licht (das des natürlichen Blitzes? — Ref.) gibt ein kontinuierliches Spektrum und wird dem dissoziierten Wasserdampf unter sehr hohen Drucken zugeschrieben. Die im GEISSLERschen Rohre unter gewissen Bedingungen auftretende ähnliche Erscheinung liefert ein Spektrum, das in der Photographie dunkle Linien aufweist.

Die dafür gegebene Erklärung, „die Silbersalze sprächen auf gewisse Schwingungen nicht an", mufs mit Rücksicht auf die vollkommene photographische Darstellbarkeit kontinuierlicher Spektren zurückgewiesen werden.

A. Thiel.

Unsichtbare Fluoreszenz, von HENRI DUFOUR. (*Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **13**, 537—48.)

Über die durch eine Selbstinduktion in einigen Dissoziationsspektren hervorgerufenen Veränderungen, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* **134**, 1205—07.)

Über die chemische Dynamik und über das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht, von MEYER WILDERMANN. (*Proc. Roy. Soc. London* **70**, 66—74.)

Beim Studium der Einwirkung des Lichtes auf die Bildung von Kohlenstoffoxychlorid aus Kohlenoxyd und Chlor wurde gefunden, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Lichtintensität eine Funktion der Konzentration der reagierenden Stoffe ist. Auch aus anderen Fällen photochemischer Reaktionen schliefst der Verf. auf die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch bei Belichtung. *A. Thiel.*

Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure, von EMANUEL GOLDBERG. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 1—10.)

Die Reduktion von Chromsäure durch Chininsulfat im Lichte folgt dem Gesetze von ROSCOE und BUNSEN; auch das VOGELsche Gesetz, dafs

nur die absorbierten Lichtarten bei photochemischen Prozessen in Frage kommen, fand seine Bestätigung.

Eine sehr merkwürdige Beobachtung ist die, dafs die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen mit der Temperatur nicht so stark ansteigt, wie bei anderen Reaktionen. *A. Thiel.*

Beitrag zum Studium der Wirkungen des Lichtes, von A. Archetti. (*Chem. Ztg.* **26**, 555.)

Spannungstheorie der photographischen Wirkung, von Jagadis Chunder Bose. (*Proc. Roy. Soc. London* **70**, 185—93.)

Der Verfasser will die photographische Wirkung des Lichtes nicht nur als chemische, sondern auch als mechanische, das Auftreten „molekularer" Spannungen veranlassende, erklären. Durch Einführung einer „Elastizitätsgrenze" schafft er ein Prinzip zur Unterscheidung vorübergehender und dauernder photographischer Einwirkung.

Diese mechanische Hypothese ist schon den Sensibilatoren gegenüber hilflos; denn wie sollen diese ein Weiterdauern der durch die „mechanische Wirkung" des Lichtes hervorgerufenen molekularen Spannung bewirken? *A. Thiel.*

Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen, von A. A. Noyes und H. V. Sammet. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 11—27.)

Über die Verseifung von Carbon- und Sulfonsäureestern, von Rud. Wegscheider. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 52—61.)

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, von Rud. Wegscheider. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 62—70.)

Anorganische Chemie.

Über die Diffusion von Wasserstoff durch Platin, von A. Winkelmann. (*Ann. Phys.* **8**, 388—404.)

In einem elektrisch angeheizten Platinrohr wurde die Diffusion von Wasserstoff bei verschiedenen Drucken beobachtet. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt nicht proportional dem Druck, sondern stärker; daraus ist auf eine Dissoziation des Gases in Atome zu schliefsen. Nur letztere diffundieren durch das Metall. — Unter dieser Annahme wird der mit dem Druck natürlich stark veränderliche Dissoziationsgrad berechnet. *A. Thiel.*

Über krystallisiertes Hydroperoxyd (Wasserstoffsuperoxyd), von Wilhelm Staedel. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 642—43.)

Durch Ausfrierenlassen einer 95—96 $^0/_0$ igen Hydroperoxydlösung, wie sie z B. von Merck dargestellt wird, kann man ganz reines Hydroperoxyd in festem Zustande, bei — 2^0 schmelzend, erhalten. Seine oxydierenden Wirkungen sind höchst energisch. *A. Thiel.*

ie Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff, von J. W. MELLOR und E. J. RUSSELL. (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 166—67.)

Durch Elektrolyse von Silberchlorid dargestelltes und gereinigtes hlor und aus Palladiumwasserstoff dargestellter Wasserstoff wurden mit hosphorpentoxyd getrocknet, zur Darstellung von Chlorknallgas benutzt. lektrische Funken bewirken auch hier Explosion, während weder Eritzung noch Belichtung eine solche herbeiführt; dagegen waren beim rhitzen (feuchtes Gemisch explodierte bereits bei 260°) auf 450° nach 0 Minuten 80 % des Gemisches vereinigt. Das Sonnenlicht bewirkte in rei Tagen eine Vereinigung von 30 %. *A. Thiel.*

ber die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil V., von J. W. MELLOR. (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 169—70.)

Feuchtes Chlor verbraucht bei der Umwandlung in Chlorwasserstoff nd Sauerstoff bei Belichtung strahlende Energie und erwärmt sich infolge er Reaktion. Der Energieverbrauch kann dazu benutzt werden, Chlornallgas durch Vorlegen einer Schicht feuchten Chlors, die das Licht assieren mufs, vor der Explosion im Lichte zu schützen. *A. Thiel.*

ber die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil VI., von J. W. MELLOR. (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 170.)

hlorierende Eigenschaften des Salzsäure-Sauerstoffgemisches, von CAMILLE MATIGNON. (*Compt. rend.* **134,** 1497—99.)

Von lufthaltiger konzentrierter Salzsäure wird Platin in Form von Moor bei Zimmertemperatur langsam gelöst, ebenso in Form dünner Blättchen beim Erhitzen mit Salzsäure und Luft im Rohre auf 170°; Blattold verhält sich ähnlich, wie Blattplatin. Diese depolarisierende Wirkung es Sauerstoffs ist leicht verständlich. *A. Thiel.*

lektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure, von ERICH MÜLLER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 425—39.)

Die Untersuchung der anodischen Zersetzungsspannung ergibt für hloride zwei Knickpunkte, bei 1.6 und bei 2.2 Volt, von denen der veite jedoch nur beim Arbeiten mit glatten, nicht aber mit platinierten ektroden zu beobachten ist. Elektromotorische Messungen des Verfassers achen es wahrscheinlich, dafs bei 1.6 Volt, dem Entladungspotential der ilorionen, freies Chlor auftritt, das dann weiterhin (durch Hydrolyse) e Bildung von unterchloriger Säure bewirkt. Letztere wird durch inverteiltes Platin katalytisch zersetzt, so dafs ihr Oxydationspotential platinischen Elektroden nicht auftritt. Bei 2.2 Volt würde an glatten noden das Oxydationspotential der unterchlorigen Säure maximaler Kontration gemessen werden. *A. Thiel.*

infache Versuche über Löslichkeit von Chlorwasserstoff, von H. REBENSTORFF. (*Zeitschr. phys.-chem. Unterr.* **15,** 160.)

Mitteilung über die Reinigung der Salzsäure von Arsen, von L. T. Thorne und E. H. Jeffers. (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 118—20.)

Durch Siedenlassen von Salzsäure vom spezifischen Gewicht ca. 1.10 mit Kupferdrahtnetzen und schliefsliche Destillation über Kupferdrahtgewebe wird völlig arsenfreie Salzsäure erhalten. *A. Thiel.*

Über das Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure, von Edgar Wedekind. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 2267—69.)

Während Sulfomonopersäure Chlorwasserstoff zu Chlor oxydiert, bleibt Fluorwasserstoff unverändert, was bei der aufserordentlich starken oxydierenden Wirkung des Fluors vorhergesehen werden konnte. *A. Thiel.*

Die Zersetzung von Chloraten. Teil V. Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden und die Theorie der Perchloratbildung, von W. H. Sodeau. (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 136—37.)

Druckänderungen haben auf die Menge des Chlors, das dem aus Chlorat gewonnenen Sauerstoff beigemischt ist, keinen Einflufs. Eine Beteiligung des Chlors an der Reaktion ist also nicht vorhanden.

Bei niederen Temperaturen, bei denen die Sauerstoffentwickelung bei Gegenwart von Mangandioxyd schon lebhaft stattfindet, bildet sich noch kein Perchlorat, sondern erst bei höheren Temperaturen, wie sie z. B. bei Abwesenheit des genannten Katalysators angewandt werden müssen.

A. Thiel.

Über das Atomgewicht des Jods, von A. Ladenburg. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 2275—85.)

Durch Überführung von Jodsilber — unter Benutzung von reinem Silber und sorgfältigst gereinigtem Jod dargestellt — in Chlorsilber mittels eines Stromes von trockenem, reinem Chlor wurde das Atomgewicht des Jods zu 126.960 $\pm$ 0.0003 gefunden, während die Stassche Zahl 126.85 ist. *A. Thiel.*

Gase der Atmosphäre, von H. F. Keller. (*Journ. Franklin Inst.* **153,** 419—30.)

Über den mehrwertigen Sauerstoff, von P. Walden. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 1764—72.)

Über die Konstitution der Oxoniumsalze, von A. Werner. (*Lieb. Ann.* **322,** 296—351.)

Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma, von Erich Müller und O. Friedberger. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 230—36.)

Die Elektrolyse neutraler Kaliumsulfatlösung liefert nach einiger Zeit überhaupt kein Persulfat mehr, sobald die auftretende alkalische Reaktion einen gewissen Grad erreicht hat. Bei dem leichter löslichen Ammonium-

Persulfat übt die reduzierende Wirkung der Kathode einen merklichen Einflufs auf die Stromausbeuten aus. *A. Thiel.*

Der Bleikammerprozefs im Lichte der physikalisch-chemischen Theorien, von E. HAAGN. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 583—85.)

Beziehungen zwischen Jod, Schwefel und Schwefeljodiden, von R. W. EMERSON MAC IVOR. (*Chem. News* **86,** 5—7.)

Durch Erwärmen von Jod mit Schwefel entsteht niemals, wie vielfach angegeben, Jodschwefel, sondern eine Lösung des einen Stoffes im andern, wie das Verhalten des Produktes beweist. So erhält man z. B. bei fraktionierter Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff sehr verschiedene zusammengesetzte Fraktionen. *A. Thiel.*

Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung, von F. FOERSTER und A. FRIESSNER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 2515—19.)

Mit Sauerstoff elektrolytisch beladene platinierte Platinanoden bewirken ebenso, wie Bleisuperoxydanoden, bei der Elektrolyse von Sulfitlösungen die Bildung von Dithionat. *A. Thiel.*

Widerstand der Metallsulfide, von J. GUINCHANT. (*Compt. rend.* **134,** 1224—26.)

Zur Theorie des Bleikammerprozesses, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 581—83.)

Die Zersetzung von Selen- und Tellurverbindungen durch Schimmelpilze und ihr Einflufs auf die biologische Probe auf Arsen, von O. ROSENHEIM. (*Proc. Chem. Soc.* **18,** 138—39.)

Absorption, Dispersion und Oberflächenfarbe des Selens, von R. W. WOOD. (*Phil. Mag.* [6] **3,** 607—22.)

Krystallisiertes Selen absorbiert Strahlen von der Wellenlänge der Natriumlinie bis ins Ultraviolett; im Violett ist die Absorption sehr stark. Die Oberflächenfarbe ändert sich mit wachsendem Einfallswinkel von grünlichweifs über blau in violett. *A. Thiel.*

Über einige physikalische Eigenschaften des Tellurwasserstoffs, von DE FORCRAND und FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* **134,** 1209—11.)

Aus Aluminiumtellurid und Metaphosphorsäure erhaltener Tellurwasserstoff schmilzt bei — 48° und siedet bei 0°. *A. Thiel.*

Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure, von S. TANATAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 1810—11.)

Stickstoffwasserstoffsäure läfst sich in guter Ausbeute durch gleichzeitige Oxydation von Hydroxylamin und Hydrazin in schwefelsaurer Lösung mit Hydroperoxyd oder Kaliumbichromat darstellen. *A. Thiel.*

Katalyse des Hydrazins, von S. TANATAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41,** 37—42.)

Hydrazin zerfällt in neutraler wässeriger Lösung unter katalytischer Wirkung von Platin in Ammoniak und Stickstoff. Je stärker alkalisch aber die Lösung ist, desto mehr Wasserstoff und Stickstoff treten an Stelle von Ammoniak auf. *A. Thiel.*

Über eine Darstellung von gasförmigem Phosphorwasserstoff, von F. BODROUX. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 568—69.)

Zur Darstellung von Phosphorwasserstoff notwendiges Phosphid läfst sich zweckmäfsig durch vorsichtiges Entzünden von 2 Teilen Aluminium- oder 1 Teil Magnesiumpulver mit 1 Teil rotem Phosphor erhalten.

A. Thiel.

Experimente über Phosphortetroxyd, von C. A. WEST. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 138.)

Die Molekulargröfse des Oxyds P_2O_4 ergab sich bei etwa 1400° nach der Dampfdichtebestimmung entsprechend der Formel $(P_2O_4)_4$.

A. Thiel.

Über Phosphorsesquioxyd und sein Verhalten bei Mitscherlich's Probe, von E. G. CLAYTON. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 129—31.)

Über die Acidität der Pyrophosphorsäure, von H. GIRAN. (*Compt. rend.* **134**, 1499—1502.)

Das Atomgewicht des Arsens, von W. CLARENCE EBAUGH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 489—97.)

Durch Überführung von Silber- und Bleiarseniat in die Chloride, des Bleisalzes auch ins Bromid, wurde für das Atomgewicht des Arsens im Mittel 75.008 ± 0.006 gefunden. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Na_3AsO_4, von G. PETRENKO. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 391—92.)

Es wurde ein Stoff der Zusammensetzung $Na_9As_3O_{17}.21H_2O$ isoliert, dessen Definierung als Salz einer Übersäure wohl noch durch einwandfreie Beweise zu erhärten sein wird. *A. Thiel.*

Über die Dartellung des Antimonwasserstoffs, von ALFRED STOCK und WALTHER DOHT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2270—75.)

Das durch Behandeln von Antimon-Zink-Legierungen erhaltene Gemisch von Wasserstoff und Antimonwasserstoff wird durch fraktionierte Verflüssigung zerlegt. Die reine Verbindung SbH_3 schmilzt bei —88°, siedet bei —17° und ist ziemlich unbeständig. *A. Thiel.*

Über komplexe Verbindungen des Antimons und anderer Metalle, von EDUARD JORDIS. (*Chem. Ztg.* **26**, 632.)

Über das radioaktive Wismut (Polonium), von W. MARCKWALD. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2285—88.)

Um zu entscheiden, ob radioaktives Wismut einen neuen Stoff enthält, elektrolysierte der Verfasser radioaktive Wismutlösungen fraktioniert

ıd **fand** die Radioaktivität der ersten Fraktion verstärkt. Ferner schied ch beim Eintauchen eines Wismutstäbchens in eine aktive Lösung auf ım Stäbchen ein schwarzer, feiner Niederschlag ab, der in hervorragendem afse die Eigenschaften des Poloniums besitzt. *A. Thiel.*

anadicophosphorwolframsaures Ammonium, von EDGAR F. SMITH und FRANZ F. EXNER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 573—78.)

ber künstliche Diamanten, von H. HOYERMANN. (*Chem. Ztg.* **26**, 481—83.)

Der Verfasser erhielt u. a. beim Abbrennen GOLDSCHMIDTscher Masse it Kohle in einem Kohletiegel und rascher Abkühlung der Schmelze chtbare Diamanten und hofft, dafs es gelingen werde, gröfsere Diamanten ırzustellen, indem man „ein mit Kohlenwasserstoff gesättigtes Metall oder ne Legierung desselben bei einer gewissen hohen Temperatur und unter ›hem Druck lange flüssig und breiig erhält“.

Nach dem letzteren Verfahren ist mit Sicherheit nach dem, was wir ber die Beständigkeitsverhältnisse von Diamant und Graphit wissen, kein iamant zu erwarten, wohl aber könnte es eine ganz hübsche Darstellungsıethode von Graphit abgeben. (Ref.) *A. Thiel.*

raphit in Erzen, von A. G. STILLWELL. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 759—60.)

ber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, von P. WALDEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2018—31.)

ber die saure Natur des Acetylens, von JEAN BILLITZER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 535—44.)

Aus Untersuchungen über die Löslichkeit von Acetylen in Lösungen on Basen folgt, dafs seine saure Funktion ganz aufserordentlich schwach ist. *A. Thiel.*

ber einige neue Reaktionen des Calciumcarbids und des Acetylens, von O. SANDMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 543—45.)

ine einfache Methode zur Aufbewahrung von fester Kohlensäure für Vorlesungszwecke, von CHAS. R. DARLING. (*Chem. News* **85**, 301—302.)

In der sehr haltbaren Form einer festen Stange erhält man Kohlenioxyd, wenn man auf das Ausflufsrohr der Bombe eine durch Wickeln ergestellte, am anderen Ende verschlossene Flanellröhre aufschiebt. *A. Thiel.*

hermale Eigenschaften von Kohlendioxyd und Äthan, von J. P. KUENEN und W. G. ROBSON. (*Phil. Mag.* [6] **3**, 622—30.)

ber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Carbonate, von P. KASANEZKY. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 388—91, Forts. von ebenda 202.)

Über die Einwirkung der Sulfite auf die Nitropru[illegible] von Bödeker), von JUAN FAGES. (*Compt. rend.* **134**, 1143—45.)

Die Bildung eines rohen Stoffes, vermutlich einer sehr lockeren Verbindung, erfolgt am deutlichsten bei der Einwirkung von Sulfiten auf schwer lösliche Nitroprussiate. *A. Thiel.*

Über einige neue Eigenschaften des amorphen Siliciums, von H. MOISSAN und S. SMILES. (*Compt. rend.* **134**, 1552—53.)

Induktionsfunken bewirken in dampfförmigem Siliciumwasserstoff Si_2H_6 die Abscheidung amorphen Siliciums von bräunlichweißer Farbe, wolliger Beschaffenheit und stark reduzierenden Eigenschaften. *A. Thiel.*

Neue Untersuchungen über das flüssige Siliciumhydrid Si_2H_6, von H. MOISSAN und S. SMILES. (*Compt. rend.* **134**, 1549—52.)

Der früher beschriebene (*Compt. rend.* **134**, 569) Siliciumwasserstoff [illegible] zeigt eine der Formel Si_2H_6 entsprechende Dampfdichte. Er läßt sich [illegible] unzersetzt auf 100° erhitzen. Weitere energische Reduktionswirkungen [illegible] werden mitgeteilt. *A. Thiel.*

Die Radioaktivität von Thoriumverbindungen. Teil II. Die Ursache [illegible] und Natur der Radioaktivität, von E. RUTHERFORD und F. SODDY. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 120—21.)

Thorium, das durch Ausfällen mit Ammoniak vom Radiothorium befreit ist, liefert konstant immer neue Mengen davon. Dieser Vorgang läßt sich durch Veränderung der äußeren Bedingungen und der chemischen Beschaffenheit der Thoriumverbindungen nicht beeinflussen. Es scheint sich also um Umwandlungen von ganz anderer Art, als die chemischen, zu handeln. *A. Thiel.*

Elektrochemische Entzinnung der Weißblechabfälle mit Ätznatronlösung, von H. MENNICKE. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 315—2[illegible]; 358—70; 381—95.)

Über das Lithiumsilicid, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 1[illegible] 1083—87.)

Aus Silicium und überschüssigem Lithium bildet sich bei Rotg[illegible] die Verbindung Li_6Si_2, also ein Derivat des flüssigen Siliciumwasserst[illegible] Si_2H_6. Es ist eine sehr reaktionsfähige, stark reduzierend wirk[illegible] Substanz. *A. Thiel.*

Verdünnungswärme von Natriumsulfat, von ALBERT COLSON. (*Com[illegible] rend.* **134**, 1496—97.)

Der molekulare Zustand von Borax in Lösung, von H. S. SHEL[illegible] (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 169.)

Borax ist in $^1/_{200}$ norm. Lösung bei 25° zu 4°/₀, bei 50° zu [illegible] hydrolytisch gespalten. Außer freier Orthoborsäure scheinen in der Lös[illegible] von Anionen vor allem die der Metaborsäure enthalten zu sein. *A. Thiel.*

Beitrag zur Kenntnis der Cäsiumverbindungen, von C. Chabrié. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, 212—28.)

Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle, von Hans Lehmann. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 643—51.)

Im Ultrarot wurden 13 neue Calcium-, 12 neue Strontium- und 85 neue Baryumlinien photographiert. *A. Thiel.*

Über die Bedingungen für Bildung und Beständigkeit der Hydride und Nitride der alkalischen Erden, von Henri Gautier. (*Compt. rend.* **134**, 1108—11.)

Strontium- und Baryumhydrid absorbieren oberhalb 340° Wasserstoff, geben ihn bei 470° (teilweise?) wieder ab und nehmen ihn bei 570° wieder auf. Bei Temperaturen über 675° zerfallen die Hydride.

Die Nitride sind auch bei höheren Temperaturen sehr beständig.

Die auffallenden Absorptionsverhältnisse bei den Hydriden lassen eine quantitative Untersuchung lohnend erscheinen. *A. Thiel.*

Über das Verbindungsgewicht des Calciums, von F. Willy Hinrichsen. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 746—49.)

Kalkspat anderer Herkunft gab für das Atomgewicht von Calcium 40.136—40.139, während früher 40.142 gefunden worden war (*Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 311). *A. Thiel.*

Über die Zusammensetzung des Chlorkalks, von W. v. Tiesenholt. (*Journ. pr. Chem.* [2] **65**, 512—27.)

Der Verfasser hält den Chlorkalk für ein Gemisch von Hypochlorit und Chlorid, eine Ansicht, die durch Versuche über das Vorhandensein von Hypochlorit in Chlorkalklösungen gestützt werden soll.

Diese Versuche beweisen aber durchaus nicht das, was sie sollen, denn es ist ganz selbstverständlich, daſs sich eine Lösung von Chlorkalk so verhalten kann, wie ein Gemisch von Hypochlorit und Chlorid. Die Versuche des Verfassers beweisen also lediglich die gar nicht neue Tatsache, daſs auch der Chlorkalk in Lösung ionisiert ist. Für den Zustand des festen Chlorkalks ist sein Verhalten gegen feuchte Luft entscheidend, das mit der Annahme eines Gemisches von Hypochlorit und Chlorid schlechterdings unvereinbar ist. *A. Thiel.*

Bildung von Calciumcarbid, von G. Gin. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 397.)

In der heiſsesten Zone des elektrischen Ofens läſst sich bei der Carbiddarstellung Sauerstoff nachweisen, was auf merkliche Dissoziation des Kohlenoxyds bei diesen Temperaturen hinweist. *A. Thiel.*

Über ein wasserhaltiges Baryumsilikat, von W. Wahl. (*Zeitschr. Krystall.* **36**, 156—60.)

Über die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums und über die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Brom- und Jodbaryum

und von Chlor-, Brom- und Jodcalcium, von L. C. DE COPPET und W. MÜLLER. (*Compt. rend.* **134**, 1208—09.)

Die Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat, von R. HOLLMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 577—80.)

Die Darstellung von arsenfreiem Zink, von OTTO HEHNER. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 675—76.)

Die Entfernung des Arsens geschieht durch öfteres Behandeln geschmolzenen Zinks mit Natrium. *A. Thiel.*

Polymerisation und Bildungswärme des Zinkoxyds, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **134**, 1426—29.)

Zinkoxyd verschiedener Darstellungsarten zeigt verschiedene Lösungswärmen beim Behandeln mit Schwefelsäure. —

Wahrscheinlicher als die Annahme polymerer Modifikationen erscheint die Möglichkeit, dafs das bei niederen Temperaturen dargestellte Oxyd noch nicht ganz rein war. *A. Thiel.*

Über die Legierungen des Kadmiums und Magnesiums, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* **134**, 1431—34.)

Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen kolloidalen Metallen, von JEAN BILLITZER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1929—35.)

Durch Elektrolyse sehr verdünnter Merkuronitratlösung mit 220 Volt wurde eine kolloidale Quecksilberlösung gewonnen. *A. Thiel.*

Über kolloidales Quecksilberoxyd, von C. PAAL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2219—23.)

Eine Lösung von kolloidalem Quecksilberoxyd bildet sich beim Behandeln der Lösungen von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Quecksilber mit Alkalien. Sie zeigt gelbe Farbe. *A. Thiel.*

Die Legierungen von Kupfer und Mangan, von ERNEST A. LEWIS. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 842—44.)

Darstellung und Eigenschaften der Chlor-, Brom- und Jodsulfowismutite des Kupfers, von FERNAND DUCATTE. (*Compt. rend.* **134**, 1212—13.)

Über die Konstitution der Cupriammoniumverbindungen, von BOUZAT. (*Compt. rend.* **134**, 1216—19.)

Kupferoxydammoniak, von BOUZAT. (*Compt. rend.* **134**, 1310—12.)

Aus der Neutralisationswärme von Cuprammoniumhydroxydlösungen verschiedener Konzentration geht hervor, dafs diese Verbindung eine starke Base ist. *A. Thiel.*

Ersatz der starken Basen durch ammoniakalisches Cuprihydrat, von BOUZAT. (*Compt. rend.* **134**, 1502—05.)

Elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer, von JOSEF RIEDER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 370—73.)

Über kolloidales Silber, von C. PAAL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2224—36.)

Durch Reduktion der Lösungen von kolloidalem Silberoxyd (siehe folgendes Referat) entstehen solche von kolloidalem Silber; sie zeigen gelbbraune Farbe und hinterlassen einen löslichen, stahlblau metallisch glänzenden Rückstand. *A. Thiel.*

Über kolloidales Silberoxyd, von C. PAAL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2206—18.)

Protalbin- und lysalbinsaures Silber geben mit Alkalien braun bis schwarz gefärbte Lösungen von kolloidalem Silberoxyd, das sich auch in löslicher Form trocken herstellen läfst. *A. Thiel.*

Über kolloidales Gold, von C. PAAL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2236—44.)

Analog den Lösungen von kolloidalem Silberoxyd und Silber durch Versetzen von Silbereiweifspräparaten mit Alkalien lassen sich kolloidale Goldlösungen von rubinroter Farbe darstellen. *A. Thiel.*

Verhalten von Bleianoden in Phosphorsäure, von FRANZ FISCHER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 398.)

Bei der Elektrolyse von Phosphorsäure mit Bleianoden entstehen in der Lösung offenbar Verbindungen des vierwertigen Bleis. *A. Thiel.*

Zusammensetzung brüchigen Platins, von W. N. HARTLEY. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 84—89.)

Über die Iridiumdoppelnitrite, von E. LEIDIÉ. (*Compt. rend.* **134**, 1582—84.)

Diese anscheinend komplexen Verbindungen sind nach der Formel $M^I_3Ir(NO_2)_6$ zusammengesetzt. *A. Thiel.*

Über die komplexen Salze des Osmiums: Kaliumosmyloxalat, von M. VÈZES und L. WINTREBERT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 569—78.)

Über einige Reaktionen der Aluminiumhydrosilikate, von K. GLINKA. (*Verh. Kais. russ. min. Ges.* **37**, 311—32 (1900); *Zeitschr. Krystall.* **36**, 188—89.)

Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, von E. BAUD. (*Compt. rend.* **134**, 1429—31.)

Bei Einwirkung von flüssigem Schwefelwasserstoff auf Aluminiumchlorid wurde eine Verbindung $AlCl_3 . 2H_2S$ erhalten, die sich bei höheren Temperaturen zu Schwefelwasserstoff und der bei Zimmertemperatur beständigen Verbindung $AlCl_3 . H_2S$ dissoziiert. *A. Thiel.*

Anhydrische Chloride des Samariums, Yttriums und Ytterbiums, von CAMILLE MATIGNON. (*Compt. rend.* **134**, 1308—10.)

Die Darstellung der wasserfreien Chloride erfolgte in bekannter Weise durch Erhitzen der wasserhaltigen im Chlorwasserstoffstrome. *A. Thiel.*

Krystallform einiger Praseodymverbindungen, von C. SÖDERSTRÖM. (*Zeitschr. Krystall.* **36**, 194.)

Magnetismus der Siliciumeisenverbindungen, von AD. JOUVE. (*Compt. rend.* **134**, 1577—79.)

Über einen Gehalt des Eisens an Calcium und Magnesium, von A. LEDEBUR. (*Stahl und Eisen* **22**, 710—13.)

Der elektrische Leitungswiderstand des Stahls und des Eisens, von KARL BENEDICKS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 545—60.)

Die Leitfähigkeit des Eisens wird durch einen Gehalt an Stoffen, wie Kohlenstoff, Silicium, Mangan u. a. vermindert, wenn diese sich im Zustande einer festen Lösung befinden, und zwar wirken äquivalente Mengen verschiedener Stoffe gleich stark erniedrigend. Aus der Leitfähigkeit von Stahl läfst sich also ein Schlufs darauf ziehen, in welcher Form die Beimengungen enthalten sind. Ungehärteter Stahl mit 0.45 bis 1.70 $^0/_0$ Kohlenstoff enthält stets 0.27 $^0/_0$ davon gelöst (Härtungskohle). Die feste Lösung ist nur bei Gegenwart von Eisenkarbid (Cementit) beständig. In kohlenstoffärmeren Eisensorten läfst sich eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen zu 0.06—0.07 $^0/_0$ nachweisen. Das Auftreten reinen Eisens (Ferrit) im Stahl in Form eines eutektischen Gemisches (Perlit) mit Cementit ist bei Stahlen von 0.45—1.70 $^0/_0$ Kohlenstoff unwahrscheinlich, der Perlit in diesen Fällen mithin als ein eutektisches Gemisch von Cementit mit einer festen Lösung von Kohlenstoff in Eisen (Sorbit) aufzufassen. *A. Thiel.*

Die Farbenveränderungen der Chloride des Kobalts und einiger anderen Metalle vom Standpunkt der Elektroaffinitätstheorie, von F. G. DONNAN und H. BASSETT JUN. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 164.)

Ein Gebiet, auf dem die „Hydrattheorie“ immer wieder mit Vorliebe sich versucht, sind die Farbenänderungen der Lösungen von Kobaltchlorid und einigen anderen Chloriden, z. B. Kupferchlorid, beim Erhitzen und beim Zusatze von Chloriden oder Salzsäure.

Auf die hierbei klar zutage tretende Unzulänglichkeit der „Hydrattheorie“ ist schon gelegentlich (diese Zeitschrift **33**, 215) hingewiesen worden. Die vorliegende Arbeit bringt hierzu noch einige weitere Beiträge. Zugleich liefert sie an der Hand von Überführungsversuchen den Nachweis, dafs die Farbenänderung wenigstens zum Teil auf der Bildung komplexer Anionen beruht. Damit ist auch das Fortschreiten der Verfärbung bei Temperaturerhöhung erklärt, indem die Komplexbildung sehr

häufig (vgl. die Löslichkeit von Chlorsilber in Chlornatriumlösungen) durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. *A. Thiel.*

Die Erzeugung gemischter Carbide von Mangan und Calcium, von J. S. S. BRAME und VIVIAN B. LEWES. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 755—59.)

Eine neue Reaktion für Mangan, Nitrate, Chlorate, Bleisuperoxyd u. s. w. Die Zusammensetzung der Perchloride des Bleies und Mangans, von L. L. DE KONINCK. (*Bull. assoc. belge des Chimistes* **16**, 94—98.

Die auch bei der Auflösung von $Mn(OH)_4$ in konzentrierter Salzsäure zu beobachtende Bildung von Salzen des vierwertigen Mangans tritt sehr deutlich ein bei der Oxydation stark salzsaurer Manganosalzlösungen.

A. Thiel.

Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen (I.), von G. WYROUBOFF. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 666—79.)

Über einige chromsaure und dichromsaure Salze, von W. AUTENRIETH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2057—64.)

Manche Dichromate lassen sich durch Fällung aus wässeriger Lösung nicht darstellen weil sie mit Wasser sofort schon in der Kälte in Chromate und Chromsäure zerfallen. Vom Silber läfst sich je nach den Versuchsbedingungen, die sich aus der Zerfallsgleichung $Cr_2O_7'' + H_2O \longrightarrow 2H^{\cdot} + 2CrO_4''$ ergeben, das Chromat oder das Dichromat erhalten.

A. Thiel.

Über Fluormolybdate, von P. KASANEZKY. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 383—87.)

Die Radioaktivität des Urans, von F. SODDY. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 121—22.)

Radioaktives Uran sendet zwei physikalisch sich verschieden verhaltende Arten von Strahlen aus, von denen die eine anscheinend dem vorhandenen Radiouran zukommt, die andere dem bei der dauernd erfolgenden Abspaltung vom Radiouran zurückbleibenden Uran. Die Abspaltung erfolgt in ganz ähnlicher Weise, wie beim radioaktiven Thorium. *A. Thiel.*

Über die Verbindungen des vierwertigen Urans, von N. ORLOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 375—80.)

Über das Uransulfat mit acht Molekeln Krystallwasser, von N. ORLOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 381—83.)

Analytische Chemie.

Die Mafsflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur, von L. VANINO und E. SEITTER. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **41**, 141—218.)

Physikalisch-chemische Untersuchungen an Mineralquellen, von L. GRÜNHUT. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 643—50.)

Bei der Analyse von Mineralwässern sollte man sich, ebenso wie das bei Mineralanalysen endlich durchgeführt werden müfste, daran gewöhnen, die Bestandteile auf Ionen zu berechnen. *A. Thiel.*

Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse, von C. GLÜCKSMANN. (*Zeitschr. Österr. Apoth.-V.* **40**, 773—74.) (Fortsetzung.)

Über die verschiedenen Darstellungsweisen des Kupferchlorürs zur Bestimmung von Kohlenoxyd, von RENÉ DUBOIS. (*Bull. Assoc. Beige des chimistes* **16**, 145—47.)

Der Verfasser empfiehlt eine saure Kupferchlorürlösung und beschreibt ihre Darstellung. *A. Thiel.*

Bestimmung des Perchlorats im Salpeter, von A. DUPRÉ. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 825—27.)

Volumetrische Bestimmung der Jodide in Gegenwart von Chloriden und Bromiden, von V. THOMAS. (*Compt. rend.* **134**, 1141—43.)

Die Methode beruht auf der Oxydation der Jodionen durch Thalliionen zu Jod. *A. Thiel.*

Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, von WILLIAM NAYLOR. (*Chem. News* **85**, 259.)

Ein neues Reagenz auf Ozon, von G. W. CHLOPIN. (*Zeitschr. Unters. Nahr.-Genufsm.* **5**, 504—05.)

Ozon wirkt auf den Teerfarbstoff Ursol D unter Blaufärbung ein, die von anderen Agenzien nicht hervorgerufen wird. *A. Thiel.*

Analyse von rohem Schwefel, von FRANK B. CARPENTER. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 832.)

Neue Reaktion zum Nachweis von Schwefelwasserstoff, von DOMENICO GANASSINI. (*Boll. Chim. Farm.* **41**, 417—19.)

Eine Rhodankalium und Ammoniummolybdat enthaltende Lösung (Rhodanid im Überschufs) färbt sich mit Schwefelwasserstoff intensiv violett bis rot. Die Färbung wird von Äther aufgenommen. *A. Thiel.*

Notiz über die Anwendung von Persulfaten in der Analyse, von H. D. DAKIN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 848—49.)

Die Bestimmung von Nitraten in Wasser mittels der Indigokarminmethode, von S. R. TROTMAN und H. PETERS. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 694.)

Einige Experimente mit der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode, von H. D. LAW. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 847—48.)

Zur Analyse des Natriumnitrits, von W. Vaubel. (*Zeitschr. Farb.-Textilchem.* 1, 339.)

Über Ammoniakbestimmung in Wässern, von O. Emmerling. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2291.)

Die Trennung von Arsen, Zinn und Antimon, von W. R. Lang, C. M. Carson und J. C. Mackintosh. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 748.)

Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts, von O. Brunck. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1871—73.)

Die Elektrolyse des Wismuts gelingt sehr gut aus heifser, schwach salpetersaurer Lösung. *A. Thiel.*

Analyse der Hochofen- und Generatorgase, von A. Wencelius. (*Stahl und Eisen* **22**, 663—67.)

Vereinfachte Probenahme zur Rauchgasanalyse, von J. Freundlich. (*Österr. Chem. Ztg.* **5**, 217—18.)

Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs, von Andrea Archetti. (*Chem. Ztg.* **26**, 555.)

Ammonium dithiocarbonicum als Reagenz auf Metalle, von H. Siemssen. (*Pharm. Ztg.* **47**, 492.)

Über die mafsanalytischen Bestimmungen von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber, von Erwin Rupp und Ludwig Krauss. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 5201—17.)

Bei Gegenwart von Mercurisalzen soll die Titration des Silbers nach Volhard ungenaue Resultate geben; die Verfasser finden, dafs das durchaus nicht der Fall ist, wenn in stark salpetersaurer Lösung gearbeitet wird. Es lassen sich sowohl Quecksilber allein als auch Silber und Quecksilber zusammen in Nitratlösung mit grofser Genauigkeit titrieren. *A. Thiel.*

Elektroanalyse des Quecksilbers, von E. Bindschedler. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 329—32.)

Die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers kann ungenau werden durch Verflüchtigung beim Erwärmen des Bades während der Elektrolyse. *A. Thiel.*

Über die Reaktion zwischen Jodkalium und Quecksilberchlorid und ihre Anwendung in der Analyse, von L. L. de Koninck und J. Lebrun. (*Bull. de l'Assoc. Belge des chim.* **16**, 127—39.)

Technische Analyse von Mennige, eine neue volumetrische Methode, von E. Szterkhers. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 214—17.)

Mafsanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium, von F. M. Litterscheid. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **41**, 219—27.)

Die Methode beruht auf dem Ersatze des Rhodanammoniums bei der üblichen Kupfertitration durch Jodkalium. *A. Thiel.*

Notiz über die volumetrische Bestimmung von Kupfer, von S. W. Parr. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 580—81.)

Über die Jodometrie des Goldes, von Erwin Rupp. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 2011—15.)

Gold läfst sich volumetrisch bestimmen durch Reduktion einer Lösung von Goldchlorid mit überschüssiger arseniger Säure zu metallischem Gold und darauffolgender Resttitration mit Jodlösung. *A. Thiel.*

Aromatische Basen als Fällungsmittel für seltene Erdmetalle, von Alice Mac Michael Jefferson. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 540—62.)

Eine neue qualitative Kobaltprobe, von J. L. Danziger. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 578—80.)

Durch Versetzen einer Kobaltlösung mit Ammoniumthioacetat (NH_4CH_3COS) bildet sich ein blaues Salz, das beim Schütteln mit Äther u. s. w. in letzteren hauptsächlich übergeht. Die Reaktion ist sehr scharf. *A. Thiel.*

Über eine Modifikation der Roseschen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel, von R. L. Taylor. (*Chem. News* **85,** 269—70.)

Die Ausfällung von Kobalt als Sesquioxyd mit Baryumkarbonat und Chlor wird durch Vermeidung der von Rose vorgeschriebenen grofsen Säureüberschusses beschleunigt.

Offenbar nimmt das im anderen Falle reichlich entwickelte Kohlendioxyd sehr viel Chlor mit und verlangsamt so die Reaktion. *A. Thiel.*

Die volumetrische Bestimmung von Molybdän im Molybdänstahl, von James Brakes. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21,** 832.)

Apparate und Hilfsmittel.

Apparat für Vakuumdestillation, von Wilhelm Steinkopf. (*Chem. Ztg.* **26,** 407—8.)

Neueres über Laboratoriumsvakuumtrockenapparate, von Gust. Christ & Comp. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 402—4.)

Bürettenеinrichtung, von E. M. Johnson. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 476.)

Ein Schwefelwasserstoffentwickler, von J. N. Swan. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 476—78.)

Ein Apparat zu Stickstoffbestimmungen, von J. A. Wesener. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 388—90.)

Ein neues Alkalimeter, von Charles B. Davis. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24,** 391—92.)

Über Spektrallampen. IV, von ERNST BECKMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 465—74.)

Mitteilungen über zweckmäſsige Vorrichtungen zur Herstellung farbiger Flammen. *A. Thiel.*

Einige Vorlesungsversuche, von F. BODROUX. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 349—51.)

Ein Gemisch von Jod und manchen Metallen im Pulverzustande tritt in heftige Reaktion beim Hinzufügen von etwas Wasser. Ein Gemisch von 6 Teilen Jod und 1 Teil Aluminiumpulver z. B. wird durch einen Wassertropfen zur Entzündung gebracht. *A. Thiel.*

Die Verwendung der Zentrifuge für quantitative Arbeiten, von F. STEINITZER. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 100—105.)

Eine neue Form des Abich'schen Mörsers, von W. N. IWANOFF. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 397.)

Um ein Hängenbleiben des Stempels in der Hülse zu verhindern, teilt der Verfasser letztere in zwei Teile und benutzt zu deren Vereinigung eine Schraubenmutter. — Diese Abänderung erscheint recht zweckmäſsig. *A. Thiel.*

Ein Apparat zur Trennung nicht mischbarer Flüssigkeiten durch Zentrifugieren, von E. C. SPURGE. (*Pharm. Journ.* [4] **14**, 451—52.)

Elektroden für Elektroanalyse, von B. NEUMANN. (*Chem. Ztg.* **26**, 619—20.)

Die von KRAUSE (*Chem. Ztg.* **26**, 356) mitgeteilte Elektrodenform (aufgeschnittener Mantel) ist weder neu noch besonders zweckmäſsig. Der Verfasser tritt auſser für die Schalenelektrode mit Recht für die äuſserst zweckmäſsige Drahtnetzelektrode ein. *A. Thiel.*

Trockene Absorptionsröhren für die organische Elementaranalyse, von W. G. SCHAPOSCHNIKOFF. (*Chem. Ztg.* **26**, 607.)

Zur Absorption des Kohlendioxyds empfiehlt der Verfasser Natronkalk. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird durch die Bewegung von etwas Quecksilber angezeigt. *A. Thiel.*

Ein leicht hergestellter und zuverlässiger Dephlegmator für Kjeldahldestillationen, von W. JESSE LOVETT. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 849—50.)

Modifikation des Rey'schen Bürettenschwimmers, von B. DIETHELM. (*Chem. Ztg.* **26**, 607.)

Apparat zur Bestimmung geringer Mengen Arsen, von EDWIN DOWZARD. (*Chem. News* **86**, 3.)

Die Gelbfärbung eines mit $5\,^0/_0$iger Quecksilberchloridlösung getränkten Papiers durch sehr geringe Mengen von Arsenwasserstoff kann zum Nachweise von Spuren von Arsen benutzt werden. Zu quantitativen Zwecken ist die Methode kaum geeignet. *A. Thiel.*

Beitrag zur Theorie des Bunsenbrenners und ein neuer Ölgasbrenner, von Jos. Herde. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 677—78.)

Von der Ansicht ausgehend, daſs die Mischung des Gases mit Luft im Bunsenbrenner durch die saugende Wirkung des Gasstromes herbeigeführt wird, hat der Verfasser einen Brenner konstruiert, der dem verschiedenen Luftbedarf verschieden zusammengesetzter Gase durch eine verstellbare Drosselung der Öffnung des Gaszufuhrrohres Rechnung trägt. Die Luftzufuhr kann weiterhin noch durch Verstellen des umgebenden Mantelrohres reguliert werden.

Diese von Dr. Peters und Rost, Berlin N, zu beziehenden Brenner haben sich durchaus bewährt. *A. Thiel.*

Neuer Absaugetrichter, von J. Milbauer. (*Chem. Ztg.* **26**, 607.)

Kühler mit luftdicht verbundener Vorlage, von Heinrich Goeckel. (*Chem. Ztg.* **26**, 633.)

Über eine leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter, von Chr. Winther. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1976—77.)

Extraktionsapparat für die Erschöpfung wässeriger Flüssigkeiten durch nicht mischbare, flüchtige Lösungsmittel, von Torald Sollmann. (*Amer. Journ. Pharm.* **74**, 279—81.)

Spritzflasche zum quantitativen Arbeiten, von Wilhelm Kohrs (*Chem. Ztg.* **26**, 556.)

Die Änderung besteht in einem komplizierten Ansatz zum Ausfluſsrohr, der ein bequemes Spritzen nach verschiedenen Richtungen ermöglichen und ein Zurücksteigen der Flüssigkeit verhindern soll. — Bei Anwendung der gewöhnlichen, mit einem weichen Gummischlauche angesetzten Spitze erreicht jeder einigermaſsen Geübte ohne die vorgeschlagene Änderung im wesentlichen dasselbe.

Ein Zurücksteigen der Flüssigkeit läſst sich zweckmäſsiger durch ein äuſsert einfach im Innern der Spritzflasche anzubringendes, nach auſsen sich öffnendes Bunsenventil verhindern. *A. Thiel.*

Über Vakuumdestillation, von Emil Fischer und Carl Harries. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2158—63.)

Bestimmung des Schmelzpunktes. Abänderung der „klassischen" Methode, von A. Gascard. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **15**, 517—19.)

Ein bequemer Apparat zur Bestimmung des Chlors durch Titration, von R. Marc. (*Chem. Ztg.* **26**, 556—57.)

Über das Natrometer, von Démichel. (*Ann. Chim. analyt. appl.* **7**, 204—09.)

Bücherschau.

Oeuvres Complètes de J.-C. Galissard de Marignac. Tome II. Mémoires et Critiques 1860—1887. Hors-Série des Mémoires publiés sous les auspices de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève par E. Ador. 1903.

Vor einiger Zeit haben wir in dieser Zeitschrift (Bd. **33**, S. 390—92) ein Referat über den ersten Band der gesammelten Werke Marignacs gebracht. In dem vor uns liegenden zweiten Bande begegnen wir dem Genius der anorganischen Chemie auf der Höhe seiner wissenschaftlichen Tätigkeit. Wir finden hier wiederum Arbeiten aus allen Gebieten der Chemie, mit Ausschlufs der organischen Chemie. Es ist unmöglich, selbst nur die blofsen Titel der 62 Originalabhandlungen und kritischen Referate über hervorragende Arbeiten der Zeitgenossen anzuführen, und wir müssen uns nur auf die Anführung der bedeutendsten Leistungen beschränken.

An erster Stelle sei die Arbeit über die Fluorzirkonate erwähnt, durch welche die Formel ZrO_2 für das Oxyd und das Atomgewicht $Zr = 90$ für das Element definitiv festgestellt worden sind. Ferner folgen seine bekannte geistreiche Methode der Bestimmung der Borsäure, sowie die grundlegenden Untersuchungen der Wolframate, Fluorwolframate und Silicowolframate. Aber das grofsartigste Monument des wissenschaftlichen Ruhmes hat sich Marignac durch seine klassischen Arbeiten über das Niob und Tantal gestellt. Heinrich Rose, ein Chemiker ersten Ranges, bemühte sich fast sein halbes Leben lang, um eine klare Idee über das Tantal und Niob und ihre Verbindungen zu erhalten, und doch gelangte er nicht zu einem richtigen Resultat. Nach ihm bildet das Niob ($Nb = 97.6$) zwei Oxyde, Nb_2O_3 und NbO_2, und das Oxyd des Tantals ($Ta = 137.6$) hielt er für TaO_2. Marignac erkannte, dafs die dunkeln, diesen Gegenstand betreffenden Fragen durch das bisherige Studium der blofsen Sauerstoffverbindungen nicht gelöst werden können, und widmete deshalb seine Aufmerksamkeit den Fluoriden, wie er dies schon früher mit grofsem Erfolg bei den Elementen Si, Ti, Zr, Sn getan hatte. Er fand, dafs

unter den gleichen Bedingungen das Niob eine gröfsere Neigung zur Bildung der Doppelsalze des Oxyfluorids $NbOF_3$, das Tantal aber solcher des Fluorids TaF_5 besitzt, da es stärker basisch ist. Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der betreffenden Doppelfluoride bereitete MARIGNAC zum erstenmal reine Verbindungen sowohl des Niobs, wie auch des Tantals. Aus diesen Arbeiten folgt zunächst der Isomorphismus des Sauerstoffs mit dem Fluor und ferner der für die spätere Erbauung des periodischen Systems theoretisch wichtige Befund, dafs sich das Niob (Nb = 94) zum Molybdän (Mo = 96) so verhält, wie das Tantal (Ta = 182) zum Wolfram (W = 184). Wenn wir diese Atomgewichte und Beziehungen mit dem vergleichen, was der unmittelbare Vorgänger des periodischen Systems, nämlich „The law of octaves" von NEWLANDS enthielt, in welchem wir eine so wenig harmonische Aufeinanderfolge der „Töne" wie: Ba = 137, V = 137 (!) Ta = 138 (!), W = 184, Nb = 195 (!) finden, so ersehen wir, dafs erst die zitierten Arbeiten MARIGNACS, zusammen mit den klassischen Untersuchungen ROSCOES, die Aufstellung unserer jetzigen fünften Gruppe im periodischen System ermöglichten, ebenso wie MARIGNACS frühere Untersuchungen über die Elemente Si, Ti, Zr und Sn das Hauptmaterial zur Aufstellung der vierten Gruppe geliefert haben. Die Elemente Mo und W bilden dann die Fortsetzung der Reihen Zr, Nb und Ta in der sechsten Gruppe. Ein weiteres wichtiges Glied dieser Reihe von Arbeiten bildet die Trennung des Niobs von Titan und der Nachweis der Nichtexistenz des Ilmeniums.

Im Fluge erwähne ich nur die die latente Verdampfungswärme des Salmiaks und anderer Stoffe betreffende Untersuchung. MARIGNAC fand, dafs die latente Verdampfungswärme des Salmiaks und die zu seiner Zersetzung nötige Wärme fast gleich sind, woraus ein für die damalige Zeit (1868) hochwichtiger Schlufs folgt, dafs der Salmiak durch Erhitzen in seine gasförmigen Bestandteile dissoziiert wird. Ganz ähnliche Verhältnisse beobachtete MARIGNAC beim Übergang der Schwefelsäure in den Dampfzustand, wobei eine Spaltung in das Anhydrid und Wasserdampf eintritt.

Von fundamentaler Bedeutung sind MARIGNACS Arbeiten über wässerige Lösungen (1869, 1870). In diesen Arbeiten verfolgte er die die Verdünnung begleitenden Erscheinungen und fand, dafs gewisse Anomalien, welche eintreten, je nachdem man zwei Lösungen entweder zuerst mischt und dann verdünnt, oder umgekehrt verfährt, durch die Veränderung der spezifischen Wärme beim Verdünnen der Lösungen erklärt werden. Die Verdünnung ist stets von einer Kontraktion begleitet und die wässerige Lösung besitzt stets einen gröfseren Ausdehnungskoëffizienten, als dem Durchschnitt der Koëffizienten der beiden gemischten Lösungen entspricht. Bei sehr hoher Temperatur würde die Verdünnung ohne Kontraktion und Verminderung der spezifischen Wärme stattfinden. Im Jahre 1876 be-

chäftigte sich MARIGNAC mit der Lösung der Frage, ob es nicht möglich räre, die spezifischen Wärmen der Lösungen für verschiedene Salze in er Art zu berechnen, wie dies für die Dichte mit Hilfe der VALSONschen Iodule möglich ist, es wurden aber kompliziertere Verhältnisse konstatiert, relche erst durch unsere moderne Theorie der Lösungen ihre Erklärung nden.

Weiter seien MARIGNACS Arbeiten über die Löslichkeit des Calciumulfats in Wasser und die dabei beobachteten Übersättigungserscheinungen 1873) angeführt, ferner seine Arbeit über die gleichzeitige Diffusion iehrerer Salze, aus welcher hervorgeht, dafs das Gemisch zweier Subtanzen stets die Diffusibilität derjenigen der beiden Substanzen vermindert, relche schwieriger diffundiert. Interessant ist besonders der Befund, dafs owohl die Salze bestimmter Säuren stets die gleiche, von dem Charakter er Säure unabhängige Ordnung der Diffusionsgeschwindigkeit, als auch, afs alle Salze von irgend welchem Metall eine von dem Charakter der äure unabhängige Ordnung bewahren. Wir wissen jetzt, dafs die Ordung der Diffusionskoëffizienten verschiedener Anionen und Kationen in er Leitfähigkeit der Lösungen ihre Analogie findet.

Reminiszenzen eigentümlicher Art, verbunden mit Gefühlen der Verunderung darüber, wie konservativ gewisse Kreise auch in den exakten 'issenschaften sein können, werden durch MARIGNACS Abhandlung aus m Jahre 1877 über die Äquivalente und Atomgewichte als Grundlagen s Systems der chemischen Notation geweckt. Im Jahre 1858 haben ARIGNAC und CANNIZZARO die ausschliefsliche Berechtigung der atomistinen Notation, welche zu den grofsartigen Ideen KEKULÉs über die ruktur der organischen Verbindungen führte und glänzende Resultate f dem Gebiete der chemischen Synthese ermöglichte, nachgewiesen. Nicht miger glänzend war die Anwendung der neuen Notation auf dem Gete der anorganischen Chemie. Im Jahre 1869 und 1870 hatte MENLEJEFF gezeigt, dafs die Anordnung der Elemente auf Grund ihrer zuhmenden Atomgewichte, nicht aber Äquivalente, zu der grofsigen Generalisation führt, welche wir als das periodische System und setz bezeichnen. Dies ermöglichte MENDELEJEFF, vorauszusagen, dafs er Begriff vom Atomgewicht . . . . unter allem Wechsel in den theotischen Vorstellungen der Chemiker sich ohne Änderung erhalten wird." id nun, bedenken wir, widmet die Pariser Akademie im Jahre 1877 ehrere Sitzungen der Diskussion darüber, ob die Notation nach den quivalenten oder nach den Atomgewichten berechtigt sei. Dabei wird, rei Jahre nach der Entdeckung des Galliums, wodurch die Richtigkeit s auf Atomgewichte begründeten periodischen Systems glänzend dartan wurde, die Berechtigung der atomistischen Notation von den gröfsten oryphäen der Wissenschaft geleugnet! MARIGNAC gelangte in eine Pomik mit BERTHELOT und weist dem letzteren durch gewichtige logische

Argumente die alleinige Berechtigung des atomistischen Standpunktes nach, also des Standpunktes, auf welchem heute alle Chemiker und auch Herr BERTHELOT stehen.

Wir gelangen nun zu einem Gebiete, auf welchem der Name MARIGNACS als derjenige eines der hervorragendsten Arbeiter stets genannt werden wird, zur Chemie der seltenen Erden. Ich erwähne nur kurz die Hauptresultate seiner Arbeiten. Die erste betrifft die Bestimmung der Atomgewichte des Cers, Lanthans und Didyms (1848). Bei derartigen Arbeiten liegen die Schwierigkeiten nicht nur in der Bestimmung der Atomgewichte, sondern auch in der Darstellung des reinen Materials, und wenn wir bedenken, daſs die vorliegende Arbeit in die ersten Jahre der Entwickelung dieses Teiles unserer Wissenschaft fällt, welche eigentlich erst durch die genialen Arbeiten MOSANDERS (seit 1839) inauguriert wurde, so erkennen wir, welche Schwierigkeiten MARIGNAC zu überwinden hatte, als er sich auf diesem Felde erst die Bahn zu brechen begann. Es folgen dann eine ausführliche Untersuchung über das Didym (1853) und mehrere Arbeiten über die Krystallformen der Salze der seltenen Erden (1855).

Nach langer, besonders dem Studium der Verbindungen des Zirkoniums, des Wolframs, Molybdäns, Tantals und Niobs gewidmeter Periode kehrt MARIGNAC erst im Jahre 1873 zu den seltenen Erden zurück. In einer Abhandlung über die Salze des Berylliums und der Ceritelemente beschreibt MARIGNAC die Alkalidoppelfluoride des Berylliums und behandelt gleichzeitig die Frage, ob dieses Element als zweiwertig oder dreiwertig anzusehen sei. Es wird eine Anzahl von Argumenten pro und contra diskutiert. Die Zusammensetzung der Doppelfluoride scheint ihm für die Zweiwertigkeit des Berylliums zu sprechen, er findet aber, daſs sein Sulfat weder mit dem Sulfat des Aluminiums, noch mit den Sulfaten der zweiwertigen Elemente zusammen krystallisiert. Auch das Nitrat ist nicht isomorph mit den Nitraten von Mg, La, Di, welche letztere damals noch für zweiwertig gehalten wurden. Neben der Beschreibung und Messung der Krystalle einiger Salze seltener Erden finden wir in dieser Abhandlung auch einige neue, das Atomgewicht des Lanthans betreffende Daten.

MARIGNAC hielt die seltenen Erden, trotz der Argumente MENDELEJEFFS aus dem Jahre 1870, für RO, und erst auf Grund der Arbeiten CLEVES aus dem Jahre 1874 schloſs er sich der Ansicht an, nach welcher diese Erden die Formel R_2O_3 besitzen.

In seiner groſsen Arbeit über die Gadoliniterden (1878) widmet sich MARIGNAC dem Studium des Terbiums, dessen Atomgewicht er zu 148.5 findet, und zugleich wird die Existenz einer neuen Erde angekündigt, an deren spektralanalytischer Entdeckung SORET teilgenommen hat. Es ist die Erde X oder das später entdeckte Holmiumoxyd von CLEVE. In einer weiteren Notiz beweist MARIGNAC, daſs das Mosandrum von L. SMITH

hauptsächlich aus Terbium besteht, aber daneben kleine Mengen anderer Erden enthält.

Im Jahre 1878 hat MARIGNAC die BUNSEN-BAHRsche Methode der Fraktionierung der Yttriumerden durch sukzessive Zersetzung der Nitrate beim Erhitzen, eine wahre Differenzierung der seltenen Erden, in der Weise modifiziert, dafs er die Nitrate auf eine bedeutend höhere Temperatur erhitzte, als dies BUNSEN tat, nämlich bis die geschmolzenen Nitrate infolge der Zersetzung dickflüssig wurden oder sogar erstarrten. MARIGNAC wies nach, dafs das bisherige Erbium sich auf diese Weise zerlegen läfst in das wahre, rosenrote Salze liefernde Erbium und in ein neues, farblose Salze lieferndes Erdelement, welches er als Ytterbium, Yb = 172.5, bezeichnete. Es ist bekannt, dafs es durch Fortsetzung dieses Verfahrens mit gröfseren Mengen Material in den Jahren 1879 und 1880 NILSON gelungen ist, das Ytterbium MARIGNACS in zwei Elemente zu zerlegen: in das wahre Ytterbium mit dem Atomgewicht 173 und in das neue Element Scandium, Sc = 44, welches mit dem von MENDELEJEFF vorausgesagten Ekabor identisch ist.

Im Jahre 1880 erschien eine weitere fundamentale Arbeit MARIGNACS: Über die Erden des Samarskits. Er verwandte diesmal zur Trennung der einzelnen Erden neben der Nitratmethode ein neues, auf der verschieden grofsen Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfate der Erden begründetes Fraktionierungsverfahren. Durch vielfache Wiederholung dieses Prozesses mit Fraktionen von verschiedener Löslichkeit gelang es MARIGNAC, zwei neue Erden zu entdecken. Die eine bezeichnet er als $Y\alpha$, die andere als $Y\beta$. Das Atomgewicht des Elementes aus $Y\alpha$ fand er = 156.75. Dieses Element wurde im Jahre 1886 als Gadolinium bezeichnet und durch die später von LECOQ, CLEVE, BETTENDORFF und BENEDIKS ausgeführten Untersuchungen wurde sowohl seine Existenz, als auch sein Atomgewicht, welches rund Gd = 156 beträgt, bestätigt. Die andere Erde, $Y\beta$, erwies sich als identisch mit dem Hauptbestandteil des Decipiums von DELAFONTAINE und mit dem 1879 von LECOQ entdeckten Samarium. MARIGNAC fand das Atomgewicht des Elements $Y\beta$ = 149.4, später fanden BRAUNER, CLEVE, BETTENDORFF Sm = 150. Nach DEMARÇAY soll im Samarium noch das farblose Salze liefernde Europium enthalten sein (Eu = 151), so dafs das Atomgewicht des reinen Samariums der ursprünglichen Zahl MARIGNACS näher kommen dürfte.

Die letzte Arbeit MARIGNACS über seltene Erden datiert aus dem Jahre 1887. Es ist überhaupt die letzte Publikation dieses grofsen Forschers und bezieht sich auf die CROOKESsche Theorie der Genesis der Elemente. Vorher hat MARIGNAC noch (1884) eine grofse, auf mehrjährige Versuche begründete Arbeit über die Veränderlichkeit des Gehaltes an organischen Substanzen im Wasser der Rhône bei ihrem Ausflusse aus dem Genfer See veröffentlicht.

Es erübrigt noch, die die Atomgewichtsbestimmungen des Wismuts, Mangans, Zinks und Magnesiums betreffenden Arbeiten MARIGNACS aus dem Jahre 1883 kurz zu erwähnen, welche zu den Zahlen Bi = 208.2 bis 208.6, Mn = 55.07, Zn = 65.33 und Mg = 24.37 geführt haben. Diese Zahlen, durch einfache Methoden erhalten, sind mit den heute angenommenen internationalen Atomgewichten fast identisch, und ähnliche kleine Abweichungen ergeben sich meistens auch in Bezug auf die von MARIGNAC ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen von im ganzen 30 Elementen, wie eine Zusammenstellung auf S. 823 zeigt.

In der Einleitung zu den genannten Arbeiten teilt MARIGNAC eine Anzahl von wichtigen Gründen mit, welche ihn bewogen haben, die Atomgewichte nicht auf H = 1, sondern auf die unveränderliche Basis O = 16 zu beziehen. Da aber im Jahre 1883 diese Frage keine Tagesfrage der Chemie bildete, so wurde der Vorschlag MARIGNACS von den Chemikern damals nicht berücksichtigt. Der Vorschlag, der zum erstenmal von STAS im Jahre 1865 gemacht wurde, wurde im Jahre 1888 vom Referenten wiederholt und bildet erst seit dieser Zeit eine wichtige Tagesfrage der Chemie. In den Jahren 1889, 1897, 1901 und später wurde er vom Referenten und einer Anzahl anderer Chemiker durch neue Argumente dargelegt, so daſs heute die überwiegende Mehrzahl der anorganischen und physikalischen Chemiker die auf O = 16 bezogenen Atomgewichte benützt. Dagegen haben sich hauptsächlich die Organiker, welche sich im Gegensatz zu den Anorganikern eigentlich nur für eine beschränkte Anzahl von Elementen interessieren, für H = 1 ausgesprochen. In der Tat benützen sie aber, wie OSTWALD richtig bemerkte, bei ihren Berechnungen die Zahlen H = 1, O = 16, C = 12, N = 14 u. s. w., was übrigens begreiflich ist, da bei den Fehlerquellen, denen die Methoden der Elementaranalyse bekanntlich unterliegen, die geringen Abweichungen der runden Zahlen von den richtigen Zahlen praktisch bedeutungslos sind.

Ich habe vorliegend nur einen kurzen Überblick der intensiven wissenschaftlichen Tätigkeit und damit auch der Lebenstätigkeit unseres Klassikers der anorganischen und physikalischen Chemie, den ich als einen meiner besten, obwohl nur indirekten Lehrer betrachte, gegeben, und heute, wo die beiden genannten Zweige unserer Wissenschaft sich so vielversprechend, eine von der anderen unterstützt, entwickeln, und wo die Arbeiten MARIGNACS auf so leichte Art zugänglich gemacht worden sind (der Preis der beiden starken Bände beträgt nur 20 Mk.), ist es geradezu die Pflicht der modernen anorganischen und physikalischen Chemiker, dem vor uns liegenden klassischen Werke ein gründliches Studium zu widmen.

Bohuslav Brauner.

J. H. van't Hoff. Die Phasenlehre. Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chem. Gesellschaft. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4252—4265; 1902.)

Verf. erinnert in einer kurzen historischen Einleitung zunächst daran, laſs sein „Satz von der Unverträglichkeit kondensierter Systeme“ sich in ieler Beziehung mit der GIBBSchen Phasenregel decke und in einigen ıoch darüber hinausgehe. Bei aller Wichtigkeit der Phasenregel — der Ierf. übrigens einen gröſseren pädagogischen Wert als den eines Leitfadens ›ei Untersuchungen beilegt — mache sich dennoch eine gewisse Überreibung in Bezug auf ihre Tragweite geltend, und es werde manches ıaf ihre Rechnung gestellt, was ihr gar nicht zu verdanken sei.

Aus diesem letzteren Satze klingt eine gewisse Reklamation heraus — ine bei VAN'T HOFF so ungewöhnliche Erscheinung, daſs sie unsere vollste ıufmerksamkeit verdient. Denjenigen, die die Entwickelung der Gleichewichtslehre in den letzten Jahren verfolgt haben, wird es nun nicht ıtgangen sein, daſs viele wichtige Sätze, die VAN'T HOFF entdeckte und ıch experimentell begründete, jetzt gewissermaſsen von der Phasenlehre ınektiert sind und hier, wenn auch innerlich unverändert, so doch in neuer ewandung erscheinen. Dieses Schicksal teilen freilich auch andere behmte Erkenntnisse, wieG AY-LUSSAC's Satz über die Konstanz der Löshkeiten und der von DEBRAY über die Unveränderlichkeit der Disziationsspannungen, die jetzt ebenfalls im Gefolge der Phasenregel ahergehen. Ihre Erklärung findet diese Erscheinung in der ökonomihen Art unseres Denkens und in unserem Streben nach der kleinstöglichen Gedächtnislast. Bei VAN'T HOFF tritt jedoch noch der Umstand nzu, daſs seine nunmehr von der Phasenlehre übernommenen Sätze estandteile einer groſsen und an Umfang weit über das spezielle Gebiet ›r Phasenlehre hinausgehenden allgemeinen Gleichgewichtslehre bilden, ›ren Grundlagen in den „Études de dynamique chimique“ niedergelegt orden sind. Dieselbe stellt ein nicht weniger abgerundetes und groſstiges Ganze dar als die beiden anderen viel populäreren Schöpfungen es Meisters, nämlich Stereochemie und osmotische Theorie. Sie umfaſst n wesentlichen folgende Teile: 1. Den Weg, den die Reaktion zurückgt (Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten); 2. den Einfluſs der 'emperatur auf die Reaktion (Verschiebungssatz von VAN'T HOFF-LE CHAELIER); 3. der Gleichgewichtszustand als die Resultante zweier Reaktionseschwindigkeiten (kinetische Formulierung des Massenwirkungsgesetzes on GULDBERG-WAAGE); 4. die drei verschiedenen Formen des Gleichewichts und zwar a) homogenes, b) heterogenes Gleichgewicht, c) solches ›ei kondensierten Systemen. Die beiden Unterabteilungen b) und c) decken ich etwa mit dem heutigen Gebiet der Phasenlehre, und gerade diesen ›eiden hat VAN'T HOFF seine, seit 1886 fast ausschlieſsliche, experimenelle Tätigkeit gewidmet, angefangen von den in Gemeinschaft mit REICHER, FROWEIN und VAN DEVENTER ausgeführten Arbeiten bis auf die noch heute im Gange befindlichen Staſsfurter Untersuchungen. Die zahlreichen und so wertvollen Ergebnisse dieser langen Reihe von Arbeiten zeigen

nun gegenwärtig die Tendenz, ihre ursprüngliche Prägung einzubüfsen und sich in Konsequenzen aus der Phasenregel umzuwandeln. Man sollte daher im Auge behalten, dafs die von VAN'T HOFF entdeckten Tatsachen sich nicht aus der Phasenregel ergaben, sondern von ihm aus Anschauungen entwickelt wurden, deren zusammenhängendes Ganze unter sehr viel anderem auch das spezielle Gebiet der Phasenlehre umschliefsen.

Weniger wird man dagegen dem Autor bezüglich der Meinung beipflichten, dafs der Forschungswert der Phasenregel hinter ihrem pädagogischen zurücktrete. Es ist sicher, dafs VAN'T HOFF auch die kompliziertesten Untersuchungen ohne Hilfe der Phasenregel durchgeführt hat, und als besonders charakteristisch dafür ist dem Ref. stets die originelle Ableitung des Satzes erschienen (*Zeitschr. physik. Chem.* 1 (1887), 166), dafs bei der Einengung einer Lösung eines reziproken Salzpaares sich im allgemeinen blofs drei Salze ausscheiden können, ein Resultat, zu dem die Phasenlehre beträchtlich später und auf ganz anderem Wege gelangte. Denjenigen aber, denen solche Intuitionen nicht zu Gebote standen, hat bei ihren Forschungen die Phasenregel sicherlich die gröfsten Dienste geleistet.

In seinem Vortrag hat Verf. das schon oft behandelte Thema der Phasenlehre von einer neuen Seite darzustellen gewufst, indem er nicht etwa der Reihe nach die Verhältnisse bei 1, 2, 3 u. s. w. Stoffen betrachtete, sondern seinen Ausführungen die Zahl der Freiheitsgrade eines Phasenkomplexes zu grunde legte. Er ging von den nonvarianten Systemen (Umwandlungstemperaturen, multiple Punkte) aus, für die er eine Reihe von Beispielen, wie H_2O, NH_4NO_3, $Na_2SO_4.10H_2O$, Racem- und Doppelsalzspaltung, sowie doppelte Zersetzung beibrachte.[1]

Von monovarianten Systemen besprach der Autor zunächst die Veränderungen bei konstanter Temperatur an der Hand einiger Isothermen, wie solcher von ($NaCl + KCl$)(K_2SO_4 + $MgSO_4$)($KCl + Na_2SO_4$). Beim letzteren Salzpaar gebrauchte er statt der wenig übersichtlichen Projektion

---

[1] Es ist zu beachten, dafs die Nonvariabilität dieser Punkte nur in einem gewissen Sinne besteht. So hängt der Dampfdruck des Wassers in einem kapillaren Gefäfs nicht allein von der Temperatur ab, sondern auch wenigstens unterhalb einer gewissen Grenze vom Durchmesser der Kapillare. Dadurch verliert aber der Tripelpunkt, bei dem die Dampfdrucke von Eis und Wasser einander gleich werden sollen, seine Eindeutigkeit. Gleiches gilt vom Quadrupelpunkt des Glaubersalzes bei 32.4° C. Dort sollen sich die Löslichkeitskurven vom Dekahydrat und Anhydrid schneiden. Berücksichtigt man jedoch die neuerdings namentlich von OSTWALD betonte Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröfse des Salzes, so sieht man, dafs, graphisch gesprochen, aus der Löslichkeitslinie des Salzes ein Band wird. Der Schnittpunkt zweier Bänder findet aber in zunächst unbestimmbarer Weise auf einem Felde statt (und nicht in einem Punkte), es erscheint daher auch wohl nicht angebracht, wenn OSTWALD (Lehrbuch II, 2, S. 835, [1896 – 1902]) von diesem Punkt als einer „absoluten Naturkonstanten" spricht.

eines räumlichen Modells eine ebenfalls von ihm ersonnene, direkt planimetrische Darstellung, bei der die Bodenkörper durch Rechtecke repräsentiert werden. Die einzelnen Koëxistenzen treten dann viel besser zu tage, und an einer anderen Stelle des Vortrages wird gezeigt, wie man mit dieser graphischen Darstellung bis zu einem gewissen Grade auch den Temperaturvariationen Rechnung tragen kann.

Von weiteren monovarianten Systemen werden die Existenzgebiete von Doppelsalzen (Carnallit) und reziproken Salzpaaren besprochen und auf die betreffenden räumlichen Modelle verwiesen. Hieraus erörtert Verf. die Fälle, in denen mehr als $(2+n)$ Phasen, aus n-Stoffen bestehend, koëxistieren können, wie bei den Spaltungstemperaturen racemischer Verbindungen. Er führt diese Ausnahme von der Phasenregel darauf zurück, dafs letztere eine thermodynamische Konsequenz ist, während Rechts- und Linksverbindungen vom üblichen thermodynamischen Standpunkt aus miteinander identisch sind.

Zum Schlufs wird die Phasenregel in folgender Form ausgesprochen: Zahl der Freiheitsgrade = Zahl der Bestandteile, + 2 — Zahl der Bedingungen.

Diese Fassung erinnert zum Teil an die ursprüngliche Form von Gibbs, in der von „Änderungen der Phasen“ statt „Freiheitsgraden“ die Rede ist. Die Formulierung von van't Hoff ist noch dadurch bemerkenswert, dafs in ihr gewissermafsen alles Chemische verschwunden ist. In dieser Richtung hat sich auch die neuere Gleichgewichtslehre bewegt, die sich z. B. schon seit längerer Zeit darüber klar ist, dafs, namentlich bei komplizierteren Systemen, die Wahl der Bestandteile eine durchaus willkürliche und nebensächliche ist, und dafs es nur auf deren Zahl ankommt. Nunmehr ist auch die zweite stoffliche Vorstellung, nämlich die der Phasen, weggefallen und durch den mehr mathematischen Begriff der „Bedingung“ ersetzt worden. Ref. hätte hier gerne eine ausführlichere und speziell chemische Umschreibung der Begriffe „Freiheitsgrade“ und „Bedingung“ gesehen, da ihm ohne eine solche die neue Fassung der Phasenregel gerade dem Verständnis der Chemiker Schwierigkeiten zu bereiten scheint.

Bezüglich der bisweilen nicht leichten Frage nach der Zahl der Bestandteile weist der Verf. gelegentlich darauf hin, dafs man dieselben aus der Zahl der unabhängigen quantitativen Bestimmungen entnehmen kann, die man behufs der Analyse der variabeln Phase anstellen mufs (vorausgesetzt, dafs dieselbe alle Bestandteile enthält). Dieser Satz — den Ref. übrigens implizite schon vor längerer Zeit ausgesprochen hat (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, [1897] 1806), — verdient noch eine Bemerkung. Er setzt nämlich stillschweigend die Existenz gewisser und die Nichtexistenz anderer Körper voraus. Eine KCl-Lösung braucht eine unabhängige Be-

stimmung, um in einer gewogenen Lösungsmenge die Konzentration festzustellen.[1] Hierbei setzen wir jedoch voraus, dafs nur KCl existiert, nicht aber auch Körper wie K_3Cl oder KCl_3, sonst müfsten wir sowohl das K als auch das Cl bestimmen, und dadurch würde die Zahl der Bestandteile und damit auch die der unabhängigen quantitativen Bestimmungen um eine anwachsen. Die weitere Diskussion dieser Fragen scheint zu ähnlichen erkenntnistheoretischen Erörterungen zu führen, wie sie zuerst von F. Wald in einer Reihe von sehr schwierigen Abhandlungen niedergelegt worden sind. *W. Meyerhoffer.*

Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, enthaltend Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, im Auftrage der Gesellschaft herausgegeben von Karl Scheel, und Halbmonatliches Literaturverzeichnis der „Fortschritte der Physik", dargestellt von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, redigiert von Karl Scheel (Reine Physik) und Richard Assmann (Kosmische Physik), **1903**, Heft 1. Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn 1903. Monatlich zwei Nummern.

Nach der in dem vorliegenden ersten Hefte der neuen Zeitschrift enthaltenen Ankündigung hat die obengenannte Verlagsbuchhandlung den Verlag der „Verhandlungen" übernommen und läfst diese von nun an nicht mehr gesondert, sondern in Form einer neuen Zeitschrift unter obigem Titel erscheinen, und zwar in Verbindung mit dem „Halbmonatlichen Literaturverzeichnis."

Ist schon der erste Teil der neuen Zeitschrift, welcher nicht nur die Sitzungsberichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft bringen soll, sondern auch alle wichtigen Abhandlungen, welche der Gesellschaft zugehen, und Berichte über einschlägige Vorträge in wissenschaftlichen Versammlungen und Kongressen, von gröfster Bedeutung für jeden Physiker, so gewinnt die Zeitschrift durch das Literaturverzeichnis noch ganz bedeutend an Wert. Das Verzeichnis ist nach einer neuen, zweckentsprechenderen Einteilung des vorliegenden Materials hergestellt und wird eine Übersicht der gesamten physikalischen und der damit verwandten Literatur geben. *A. Thiel.*

Monographien über angewandte Elektrochemie, herausgeg. von V. Engelhardt. **IV. Band. Einrichtung von Elektrolytischen Laboratorien** unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis, von H. Nissenson, Direktor des Zentrallaboratoriums der A.-G.

---

[1] Dies ist die Ansicht des Verf. In der oben cit. Arbeit hatte Ref. dies jedoch als zwei unabhängige Bestimmungen aufgefafst, indem er die Wägung der Lösungsmenge als eine Bestimmung für sich betrachtete. Im übrigen kommt diese Meinungsverschiedenheit hier nicht weiter in Betracht.

zu Stolberg und in Westfalen. Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a/S., W. Knapp, 1903. gr. 8°. Preis Mk. 2.40.

Von dem Autor dieser Monographie dürfen wir erwarten, daſs dasjenige, was er über die elektroanalytische Praxis bringt, Hand und Fuſs haben muſs, da er selbst seit Jahren in diesem Gebiete die erfolgreichste Tätigkeit aufzuweisen hat. Umsomehr darf es daher wohl gerechtfertigt erscheinen und nicht miſsverstanden werden, wenn an diese Monographie von Seite des Rezensenten ein strenger Maſsstab angelegt wird. Die Schrift zerfällt in zwei Teile. Der erste Teil beschäftigt sich mit Wert und Zweck der elektrolytischen Methoden, mit den Fundamentalbegriffen der Elektrizität, Leitungsberechnungen, Stromquellen, Meſsinstrumenten, Regulatoren, Schalttafeln, Arbeitsräumen. In dem zweiten Teile werden dann die Einrichtungen einer Reihe der bekannteren elektroanalytischen Laboratorien beschrieben. Der Verf. bemerkt in der Einleitung mit Recht, daſs der Wert und die Bedeutung der Analyse durch Elektrolyse namentlich von älteren Kollegen noch vielfach verkannt wird, während ihm auffällt, daſs die jüngeren Kollegen, welche ihre Studien an Hochschulen mit elektrochemischem Lehrstuhle betrieben haben, häufig an ein System von Laboratorien und Einrichtungen gewöhnt sind und es ihnen an einer „Übersicht fehlt, über die verschiedenen bestehenden Systeme und Methoden, ihre Vorzüge und ihre Nachteile.“ Wenn dieser Satz in vollem Umfange richtig ist, so wäre hierdurch ein schwerer Fehler in der Unterrichtsmethode der jungen elektrochemischen Wissenschaft aufgedeckt, der so schnell als möglich abgeschafft werden sollte. Ref. ist aber der Meinung, daſs dieser Fehler sich doch wohl nur dann möglicherweise einschleichen könnte, wenn für die Elektroanalyse in den Übungslaboratorien in der Tat ein förmliches „System“ von Schaltungsvorrichtungen eingerichtet worden ist, und dieses Schaltungssystem dann in einseitiger Weise benutzt werden würde. Ein elektroanalytischer Vorgang läſst sich nur dann in ein „System“ bringen, wenn es sich, wie dies in der Praxis vorkommt, darum handelt, hunderte von Analysen derselben Art auszuführen. Hingegen soll nach Ansicht des Ref., der Praktikant beim elektroanalytischen Unterricht dazu angehalten werden, alle Schaltungen selbst zu machen und es ist fehlerhaft, ihn an ein bestimmtes „System“ von fertigen Schaltungen zu gewöhnen, in welche er nur den elektrolytischen Trog noch einzuschalten hat. So ausgebildet wird er sich dann in der Praxis leicht an etwa schon vorhandene Schaltungen gewöhnen, da ihm jede Art von Schaltung geläufig sein wird.

Als hauptsächlichste Motivierung für die Auseinandersetzung der Fundamentalgesetze des elektrischen Stromes dient dem Verf. der Gesichtspunkt, daſs seine Schrift auch vom gebildeten Laien (z. B. kaufmännischen Leitern von Erzgruben, Hütten) gelesen werden kann, „damit dieser sich ein Bild von dem Wesen der Sache machen und dann den berech-

tigten Forderungen und Bestrebungen des Chemikers auch besseres Ve ständnis entgegenbringen kann." Diese Gesichtspunkte kann man nu billigen, möge die Schrift in diesem Sinne dazu beitragen, das Verständn und Entgegenkommen solcher Kreise zu fördern! Allein gerade deshal hätte der Verf. sich bewufst bleiben sollen, dafs es die erste Aufgal einer allgemein verständlichen Darstellung ist und stets bleiben wir richtig zu sein, und er hätte mehr Sorgfalt auf diesen Teil sein Arbeit verwenden sollen. So lesen wir auf S. 3 mit Erstaunen unt „Fundamentalbegriffe" folgendes: „Das Ampère ist die Mafseinheit fi die Mafse oder Menge des Stromes, abgekürzt mit I = Intensität b zeichnet, meist „Stromstärke", genannt." Solche Sätze sollten de doch in einem derartigen Buch nicht stehen. Die betreffende Ma einheit ist das Coulomb, während das Ampère die Menge Elektrizit ist, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters fliefs Ferner wäre hinzuzufügen gewesen, dafs diese Einheit (das Coulom nach Übereinkunft als 0.001118 g Silber definiert ist. Ebenso unglück lich ist das „Volt" als die „Mafseinheit für den Druck" definiert, „mit de der Strom durch einen Leiter strömt." Hinzugefügt wird „abgekürzt m E = elektromotorische Kraft bezeichnet, meist Spannung genannt. Das ist ebenso unrichtig, als wenn man sagen wollte, ein Celsiusgrad wir meist Temperatur genannt. Auch hier fehlt wieder neben der richtige begrifflichen Darstellung die wirkliche Definition des Volt nach den inte nationalen Übereinkünften wie oben: als diejenige Spannung, welche e forderlich ist, um in einem Leiter von 1 Ω Widerstand 1 Ampè durchzutreiben. Die Definition fehlt dann auch beim „Ohm"; ma erfährt, dafs Ohm einen Widerstand bedeutet, aber nicht, was d Einheit ist. Der Fehler bei der Auffassung des Ampère geht dann a S. 4 noch weiter, wo dasselbe geradezu mit einer Dampfmenge, gemesse in Kilogramm, verglichen wird. Erst im Schlufspassus wird das Ampè dann endlich richtig auf die Zeit bezogen.

Sehr bedenklich ist aber auch das Ohmsche Gesetz für einen Elektr analytiker wiedergegeben, denn in der zitierten Form E = JW kan gerade ein solcher dasselbe bekanntlich am wenigsten brauchen. D Ohmsche Gesetz lautet bei allen Elektrolysen $E = \varepsilon + JW$, wob ε zum mindesten die Zersetzungsspannung des Elektrolyten, allg meiner aber die gesamte während der Elektrolyse auftretende Gege spannung bedeutet. Mit dieser Unklarheit steht im Einklang, dafs d Verf., wie oben ersichtlich, Spannungen mit elektromotorischen Kräfte identifiziert! Die gewünschte Einfachheit der Darstellung kann hier nich als Entschuldigung dienen, entweder man entschliefst sich, die für d Elektroanalyse wichtigen Fundamentalgesetze wirklich einigermafsen z bringen, oder man verzichtet besser auf derartige Auseinandersetzunge „ab ovo". — Im folgenden Kapitel werden die Stromquellen betrachte

Wenn sich Ref. im allgemeinen gerne den Erfahrungen des Praktikers beugt, so kann er, offen gesagt, doch nicht recht begreifen, daſs man in der Praxis noch nicht weiter als bis zu den Bunsen- und Meidingerelementen gekommen sein sollte, welche unter den Primärelementen allein erwähnt werden. Wenn schon überhaupt Primärelemente noch in Frage kommen, so besitzt man doch heutzutage eine Reihe von recht guten konstanten Elementen, wie z. B. die sog. „Beutelelemente" oder die „Cupronelemente" u. a. m. Es ist ferner von den Meidingerelementen gesagt, „sie geben einen sehr schwachen Strom, so daſs man auch bei groſsen Batterien nur langsam Abscheidung einiger Metalle erzielt". Dies ist doch wohl keine Charakteristik der Meidingerelemente, sondern eher eine solche des Ohmschen Gesetzes, das ja Verf. selbst vorher teilweise auseinandergesetzt hat. Das Urteil des Verf. über die Thermosäulen, daſs dieselben für die Praxis nur in Verbindung mit Akkumulatoren brauchbar seien, vermag Ref. nicht recht zu begreifen. Sind nicht gerade die bestgelungenen Metalltrennungen der Elektroanalyse mit Thermosäulen ausgeführt worden, die sich deshalb so gut für diese Zwecke eignen, weil sie den Kurzschluſs über einen Gefällsdraht wie keine andere Stromquelle vertragen können? Bei den „Akkumulatoren" ist ebenfalls eine Unklarheit zu verzeichnen. „Sehr wesentlich für eine lange Lebensdauer der Batterie ist, daſs dieselbe sehr reichlich bemessen wird." Wenn dies heiſsen soll, daſs die Batterie stets nur mit kleinen Stromdichten entladen und ebenso aufgeladen werden soll, so ist ihr das gerade nicht sehr zuträglich, weil die positiven Platten viel zu weit ins Innere hinein formiert werden, und also hierdurch das sog. „Arbeiten der Platten", d. h. der Abfall derselben zu groſs wird. Eine Ungenauigkeit im Ausdruck liegt ferner beim Gebrauch des Wortes „Transformator" vor, wenn gesagt wird: „Bei Verwendung von Transformatoren ist es gleichgültig, ob der primäre Strom, d. h. in der Zentrale, Gleichstrom oder Wechselstrom ist." Einen Transformator kann man nicht mit Gleichstrom betreiben. Man nennt Apparate, welche Wechselstrom in Gleichstrom umformen: „Umformer", zum Unterschied von den „Transformatoren", welche den Wechselstrom von höherer Spannung auf niedere herabsetzen. — Wenn schon ausführlich auf die Herstellung der Drahtleitungen (S. 8) eingegangen wird, wäre es vielleicht am Platze gewesen, auf die leidige Gewohnheit so vieler Monteure hinzuweisen, die Kupferdrähte der Leitungen unter Verwendung von Chlorzink zu verlöten, weil das recht bequem ist. Es hat dies aber im Laboratorium ungemein schädliche Folgen, weil die Kontakte immer an dieser Stelle kaputgehen. Alle Leitungen in einem elektro-chemischen Laboratorium sollten (säurefrei!) nur mit Anwendung von Kolophonium gelötet werden!

Durch die ausführliche Beschreibung der elektroanalytischen Anlagen verschiedener Hüttenwerke und Hochschullaboratorien im zweiten

Teile seiner Schrift hat sich Verf. unstreitig ein Verdienst erworben. Es werden beschrieben die elektrolytischen Anlagen zu Aachen, Breslau, Clausthal, Darmstadt, Freiburg i. S., Gießen, Hoboken bei Antwerpen, Königsberg, Leoben, Lüttich, München, Pennsylvania, Stolberg. Dieser Teil ist sehr interessant und lehrreich. Wir sehen hier, wie das gleiche allgemeine Problem der Stromverteilung und Stromregulierung an den verschiedensten Orten in der verschiedensten Weise zu lösen versucht wird. Wir bemerken eine Anzahl sehr schöner, ja geradezu luxuriös ausgeführter Anlagen, die offenbar unpraktisch sind, auf der einen Seite, und Anlagen mit einfachen Mitteln, die auf die allerzweckmäßsigste Weise dienlich werden. Der Verf. hat sich bei der sorgfältigen Wiedergabe dieser Anlagen, die durch eine Reihe von hübschen Plänen, Skizzen, Figuren erläutert werden, einer Kritik enthalten, dies gehörte ja auch wohl nicht zur Aufgabe seines Büchleins, obzwar immerhin einige kritische Bemerkungen am Platze gewesen wären. Aber der aufmerksame Leser kann durch Vergleich der eingehenden Beschreibungen ungemein viel lernen. Wir finden hier — wenn der Verf. dies auch nicht hervorhebt — geradezu zwei Typen von Anlagen ausgebildet, nämlich solche, die gleichsam auf die primäre Regulierung der Stromstärke basiert sind, und solche, bei denen die Spannung dominiert. Die ersteren sind meist die komplizierteren, die letzteren die einfacheren. Betrachtet man diese zahllosen Schaltungen in der hier gegebenen Zusammenstellung aufmerksam nacheinander, so kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daſs die Schaltungen, bei welchen die Spannung als das Verteilungsprinzip auftritt, ohne Zweifel mehr und mehr für die Elektrochemie den Sieg davontragen werden, während die Schaltungen nach dem Prinzip der Stromstärkeregulierung, die von der Elektrotechnik herübergenommen sind, nicht so praktisch sind. Der Verf. stellt uns am Schlusse seines Werkchens noch eine weitere Schrift in Aussicht: „Zweckmäſsigste Anlage von Laboratoriumseinrichtungen für Elektrolyse in Hüttenwerken". Man darf gespannt sein, welchen Standpunkt er hierin vertreten wird.

Mögen der vorliegenden Schrift die gerügten Mängel im ersten Teile nicht zum Schaden gereichen, jeder, der Anlagen zu elektroanalytischen Zwecken zu errichten hat oder schon besitzt, wird das Schriftchen mit Vergnügen in die Hand nehmen, das in dieser Richtung nur Nützliches wirken und verbreiten kann. Es sei daher bestens empfohlen.

Richard Lorenz.

Bibliographie der Metalllegierungen.

Von

M. Sack.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über Natriumlegierungen, die kürzlich in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ zum Abdruck gelangt ist, empfand ich lebhaft die Schwierigkeit, das wissenschaftliche Material über Legierungen rasch zu übersehen und solche Arbeiten aufzufinden, welche dem einen oder anderen Teile dieses Gebietes gewidmet sind. Werke, welche Beilstein's „Organische Chemie“ oder Richter's „Lexicon der Kohlenstoffverbindungen“ auf dem Felde der anorganischen Chemie ersetzten und ähnlich diesen wichtigen Compendien die Fülle des anorganisch-chemischen wissenschaftlichen Materials in übersichtlicher Anordnung darstellten, haben wir nicht aufzuweisen. Wohl ist für die ältere Zeit durch das Handbuch von Gmelin-Kraut und durch das Handwörterbuch von Fehling eine unschätzbare Sammelarbeit gethan worden. Die neueren ausführlichen Lehr- und Handbücher der Chemie aber legen nicht in demselben Umfange, wie jene älteren Werke, Gewicht auf Vollständigkeit der Litteraturangaben. Auch ist die Aufgabe einer vollständigen Berücksichtigung der Litteratur in allen einzelnen Zweigen des anorganischen Faches durch den Umfang der wissenschaftlichen Entwickelung so grofs geworden, dafs man schwerlich erwarten kann, sie im Rahmen eines neueren Lehr- oder Handbuches unter Wahrung der Übersichtlichkeit gelöst zu sehen. Diese Situation macht es nach meiner Auffassung sehr erwünscht, eine Katalogisierung der wissenschaftlichen Arbeiten für die einzelnen

Kapitel der anorganischen Chemie gesondert durchzuführen, und ich habe dies auf Anregung von Herrn Prof. F. Haber für den Abschnitt der Legierungen versucht. Das Handwörterbuch von Fehling und das groſse Handbuch von Gmelin-Kraut habe ich dabei nicht benützt, sodaſs dieselben zu einer vollständig unabhängigen Controlle und Ergänzung meiner Angaben verwendet werden können. Ich bin von den „Jahresberichten für Fortschritte der Chemie" ausgegangen, die ich seit dem Beginn ihres Erscheinens bis auf die neueste Zeit durchgesehen habe. Zur Ergänzung habe ich die „Beiblätter zu Wiedemann's Annalen" und die neuesten Jahrgänge des „Chemischen Centralblatts", sowie schlieſslich Dammer's „Handbuch der anorganischen Chemie" herangezogen. Alle Arbeiten, welche mir aus diesen Quellen bekannt wurden, habe ich, soweit es mir irgend möglich war, im Original eingesehen — ein Sternchen bezeichnet diejenige Quelle, welche mir unzugänglich geblieben ist, — und dabei alle diejenigen Litteraturnachweise berücksichtigt, die in den eingesehenen Originalien enthalten waren. Indem ich so alle in der Referatenlitteratur erwähnten Arbeiten einsah und von jeder derselben immer wieder zu den früheren Arbeiten weiterging, die der Autor anzog, habe ich eine möglichste Vollständigkeit angestrebt. Ich bin nicht im Zweifel darüber, daſs trotzdem Lücken geblieben sind, und ich werde jedem Fachgenossen zum Danke verbunden sein, der mich auf Lücken oder andere Mängel aufmerksam macht.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, daſs die doppelte Aufführung der Arbeiten, die im Hauptteil nach der alphabetischen Folge der Autoren, und im Register nach der alphabetischen Folge der Legierungsmetalle vorgenommen ist, eine rasche Übersicht ermöglichen wird. Die Zahlen des Registers bedeuten die laufenden Nummern des Katalogs. Am Schlusse jedes Citats sind die in der Arbeit behandelten Legierungen in alphabetischer Folge angeführt, und zwar zuerst die binären, dann die ternären u. s. w. Dabei sind Bezeichnungen, wie Neusilber, Wood's Metall und ähnliche in chemischen Symbolen ausgedrückt. Zwischen Legierungen nach festen stöchiometrischen Verhältnissen und solchen nach unbestimmten Verhältnissen, festen Lösungen, Occlusionen und ähnlichen ist nicht unterschieden. Wasserstoff und Ammonium (NH_3) sind durchweg als Legierungsbildner angesehen, Arsen und Selen aber nur so weit, als ihre Verbindungen mit anderen Elementen metallischen Charakter besitzen. Kohlenstoff, Bor, Silicium, Phosphor und Schwefel sind

nicht als Legierungsbildner betrachtet und deshalb unberücksichtigt geblieben. Bei jeder Legierung sind die Bestandteile in streng alphabetischer Folge aufgeführt, sodafs z. B. die Occlusion von Wasserstoff in Silberpalladium (Nr. 258) als ternäre Legierung AgHPd erscheint. Entsprechend dem gleichen alphabetischen Princip sind im Register die Legierungen stets bei demjenigen Legierungsbildner aufgeführt, welcher im Alphabet vorangeht. Denjenigen Arbeiten, welche generell über Legierungen oder über Klassen von Legierungen handeln, ist der besondere Abschnitt „Allgemeines" gewidmet.

Was die Abkürzung in Citaten anlangt, so bedeutet die in eckigen Klammern stehende Zahl die Serie, die fettgedruckte den Band, die in runden Klammern das Jahr (wobei die ersten zwei Jahresziffern der Arbeiten aus dem 19. Jahrhundert weggelassen sind), die römische Ziffer die Abteilung des Jahrgangs, und die zuletzt stehende einfach gedruckte Zahl die Seite. Von anderen Abkürzungen seien noch erläutert:

Berzel. = Jahresberichte von BERZELIUS.
JB. = Jahresberichte für Fortschritte der Chemie von LIEBIG und KOPP, bezw. FITTICA.
CB. = Chemisches Centralblatt.
Beibl. = Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen.
Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie Française.
Z. = Zeitschrift.
Ztg. = Zeitung.
Ann. = Annalen.
Bull. = Bulletin.
Arch. = Archiv.
Trans. = Transactions.
Proc. = Proceedings.
Mem. = Memoiren.
Rend. = Rendiconti.
Drudes Ann. = Fortsetzung von WIEDEMANN's Annalen.

A.

1. Alexejeff, Über die gegenseitige Löslichkeit der Metalle. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **17** (85) I, 282 (russisch); *Ber.* (*Referate*) **18** (85), 600; *Beibl.* **10**, 387. (AgBi, PbZn.)

2. Anderson, W. C., und Lean, G., Aluminium-tin alloys. *Report Brit. Assoc.* (1901), 606; *Chem. News* **84** (1901), 163; *Beibl.* **26**, 357. (AlSn.)

3. Andrews, T., Microscopic structure of gold and gold alloys. *Engineering* **66** (98), 411, 541, 733. (AuBi, AuK, AuPb, AuTe.)

4. Andrews, T., Microscopic structure of gold and gold alloys. *Engineering* **67** (99), 87. (Au-Legierungen.)

5. Armstrong, H., The action of metals on acids. * *Proc. Chem. Soc.* (86), 15. April; *Chem. News* **53** (86), 211. (CuSn, CuZn, HgZn, PbSn, SnZn.)

6. Arnold, J., und Jefferson, J., Influence of small quantities of impurities on gold and copper. *Engineering* **61** (96), 176. (AgAu, AlAu, AsCu, AuBi, AuCu, AuPb, AuTe, BiCu, CuSb, CuZn.)

— Ashley, s. Fay.

7. Aubel, E. van, Étude expérimentale sur l'influence du magnétisme et de la température sur la résistance électrique du bismuth et de ses alliages avec le plomb et l'étain. *Arch. phys. nat. Genève* [3] **19** (88), 103; *Beibl.* **12**, 390. (BiPb, BiSn.)

8. Aubel, E. van, Sur le point de fusion de l'alliage d'aluminium et d'antimoine répondant à la formule AlSb. *Journ. de phys.* [3] **7** (98), 223; *CB.* (98) II, 1197. (AlSb.)

9. Aubel, E. van, Sur les chaleurs spécifiques des alliages. *Journ. de phys.* [3] **9** (1900), 493; *Physik. Zeitschr.* **1**, 452; *Beibl.* **24**, 1105. (CuZn, FeSb, PbSn, BiPbSn, BiCdPbSn.)

10. Aubel, E. van, Sur la densité des alliages. *C. r.* **132** (1901), 1266; *CB.* (1901) II, 19. (AlSb.)

11. Aubel, E. van, und Paillot, R., Relation entre les conductibilités électriques et thermiques des alliages. *Journ. de phys.* [3] **4** (95), 522; *Beibl.* **20**, 284. (AlCu, CuNi, FeNi.)

B.

12. Bachmetjeff, P., Das specifische Gewicht von Amalgamen des Wismuths und des Magnesiums. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **25** (93) I (Phys. Abt.), 219 (russisch); *JB.* (93), 109. (AgHg, BiHg, CdHg, CuHg, HgMg, HgPt, HgSn, HgZn.)

13. Bachmetjeff, P., Physikalische Eigenschaften der Cadmium-
ıalgame. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **26** (94) I (Phys. Abt.), 265
ıssisch). (CdHg.)

14. Bachmetjeff, P., und Wsharoff, I., Specifische Wärme von
nalgamen des Wismuths und des Magnesiums. *Journ. Russ. Phys.-Chem.*
ıs. **25** (93) I (Phys. Abt.), 115 (russisch); *JB.* (93), 108. (BiHg, HgMg.)

15. Bachmetjeff, P., und Wsharoff, I., Thermometrische Unter-
chungen von Amalgamen. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **25** (93) I
ıys. Abt.), 237 (russisch); *JB.* (93), 108. (BiHg, CdHg, HgMg, HgNa,
ɡNi, HgPb, HgZn, BiPbSn.)

16. Baikoff, A., Über Härtungserscheinungen bei Kupfer-Antimon-
ierungen. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **32** (1900) I, 630 (russisch).
ıSb.)

17. Bailey, H., An alloy of tin and sodium with a definite com-
ıition. *Chem. News* **65** (92), 18; *JB.* (92), 2672. (NaSn.)

18. Baille und Féry, Étude de l'amalgame d'aluminium; son
ploi en thermochimie. *Ann. chim. phys.* [6] **17** (89), 246; *JB.* (89),
2. (AlHg.)

19. Baker, T., The heat of combination of copper with zinc.
ıc. *Chem. Soc.* **15** (99), 195; *CB.* (99) II, 1090. (CuZn.)

20. Baker, T., The thermochemistry of the alloys of copper and
. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **68** (1901), 9; *Z. physik. Ch.* **38** (1901),
); *CB.* (1901) I, 770. (CuZn.)

— Bakhuis Roozeboom, s. Roozeboom.

21. Ball, E., The alloys of copper and antimony and of copper
. tin. *Journ. Chem. Soc.* **53** (88), 167; *JB.* (88), 2654. (CuSb,
Sn, AgCuSb, CuPbSb, CuPbSn.)

22. Bancroft, W. D., Ternary mixtures IV. *Journ. phys. che-
stry* **3** (99), 217; *CB.* (99) II, 170. (Allgemeines, AgAlBi, AgAlPb,
BiZn, AgPbZn, AlBiSn, AlCdSn, AlPbSn, BiCdZn, BiSnZn.)

23. Barrett, W., On the increase of electrical resistivity caused
alloying iron with various elements, and the specific heat of those
ments. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **69** (1902), 480; *Beibl.* **26**, 950.
.Fe, CrFe, CuFe, FeMn, FeNi, FeW.)

24. Barrett, W., und Brown, W., On the electrical conductivity
l magnetic properties of an extensive series of alloys of iron, prepared
R. A. Hadfield. *Report Brit. Assoc.* (99), 856. (FeNi, CrFeMn,
FeNi.)

25. Barrett, W., Brown, W., und Hadfield, R., On the electrical conductivity and magnetic permeability of various alloys of iron. * *Trans. Roy. Dublin Soc.* **7** (1900), 67. (Fe-Legierungen.)

26. Barrett, W., Brown, W., und Hadfield, R., Researches on the electrical conductivity and magnetic properties of upwards of one hundred different alloys of iron. *Journ. Instit. Electr. Engin.* **31** (1902), 674; *Beibl.* **26**, 727. (AlFe, CrFe, CuFe, FeMn, FeNi, FeW, AlCrFe, AlCuFe, CoFeMn, CrCuFe, CrFeMn, CrFeNi, CrFeW, CuFeMn, CuFeNi, FeMnNi, FeMnW, AlFeMnNi, CrCuFeMn, CrCuFeW.)

27. Bartlett, E., und Merrill, W., Cupric hydride. *Amer. Chem. Journ.* **17** (95), 185; *CB.* (95) I, 775. (CuH.)

28. Bartlett, E., und Rice, W., Silver hydride. *Amer. Chem. Journ.* **19** (97), 49; *CB.* (97) I, 359. (AgH.)

29. Barus, C., Certain generic electrical relations of the alloys of platinum. *Sill. Amer. Journ. of Science* [3] **36** (88), 427; *Beibl.* **13**, 709. (AgPt, AlPt, AuPt, BiPt, CdPt, CoPt, CrPt, CuPt, FePt, IrPt, MnPt, MoPt, NiPt, PbPt, PdPt, PtSb, PtSn, PtZn.)

30. Barus, C., Thermoelectrics of platinum-iridium and of platinum-rhodium. *Phil. Mag.* [5] **34** (92), 376; *Beibl.* **17**, 221. (IrPt, PtRh.)

— Barus, s. Strouhal.

31. Battelli, A., Sulle proprietà termoelettriche delle leghe. *Mem. R. Accad. Torino* [2] **36** (85), 487; *JB.* (86), 251; *Beibl.* **9**, 49. (BiSb, CdSb, CdSn, PbSb, PbSn, SbSn.)

32. Battelli, A., Sulla termoelettricità delle amalgame. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [4] **3** (87) II, 37; *Beibl.* **11**, 828; *JB.* (87), 293. (BiHg, CdHg, CuHg, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

33. Battelli, A., Sulle proprietà termoelettriche delle leghe. *Atti R. Istit. Veneto* [6] **5** (86—87), 1137; *Beibl.* **12**, 269; *JB.* (88), 358. (AgBi, AgSn, AlCu, AlZn, BiCd, BiCu, BiPb, BiSn, CdCu, CdPb, CdZn, CuNi, CuSn, CuZn, FeSn, NaSn, NiSn, SnZn.)

34. Battelli, A., Sulla resistenza elettrica delle amalgame. *Mem. R. Accad. Lincei Roma* [4] **4** (87), 206; *Beibl.* **12**, 587. (AgHg, BiHg, CdHg, CuHg, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

— Baucke, s. Behrens.

35. Bauer, Über eine Legierung des Bleis mit Platin. *Ber.* **3** (70), 836; *JB.* (70), 380. (PbPt.)

36. Bauer, Über einige Legierungen. *Ber.* **4** (71), 449; *JB.* (71), 314, 316. (AgPb, AuPb, CuZn, HgPb, PbPd, PbPt.)

37. Bauer, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei. *Ber.* **8** (75), 210; *JB.* (75), 214. (AsPb, BiPb, CuPb, PbPt, PbSb, PbSn.)

38. Beattie, J., On the behaviour of various alloys in a steady magnetic field. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **20** (93—95), 481; *Beibl.* **20**, 797. (BiPb, BiSb, CdSb, SbZn, BiCdSb, BiSbZn.)

39. Beckmann, E., Untersuchungen über die Aluminate und basische Haloidsalze des Baryums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloidsalze des Baryums. *Journ. prakt. Ch.* [2] **26** (82), 396; *JB.* (82), 279. (AlBa.)

40. Becquerel, E., Recherches sur le dégagement de l'électricité dans les piles voltaïques. *Ann. chim. phys.* [3] **48** (56), 200. (BaHg, CaHg, HgK, HgMn, HgNa, $HgNH_3$, HgZn.)

41. Becquerel, E., Mémoire sur les pouvoirs thermo-électriques des corps et sur les piles thermo-électriques. *Ann. chim. phys.* [4] **8** (66), 389; *JB.* (66), 92. (AgCu, AsBi, BiPb, BiSb, BiSe, BiSn, BiTe, BiZn, CdSb, CuNi, FeSb, MgSb, PbSb, PdPt, SbTe, SbZn, BiCdSb, CdSbZn, SbSnZn, CdPbSbZn, CdSbSnZn.)

42. Becquerel, Mémoire sur l'emploi des forces électrochimiques et électrocapillaires pour la formation, en proportions définies, des amalgames et de plusieurs composés cristallisés. *C. r.* **75** (72), 1729; *JB.* (72), 112. (AgHg, CuHg, HgPb, HgSn.)

43. Behn, U., Über die specifische Wärme der Metalle, des Graphits und einiger Legierungen bei tiefen Temperaturen. *Drudes Ann.* **1** (1900), 257. (CuZn, PbSn.)

44. Behrens, H., Over de chemische constitutie van alliages. *Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wis-en natuurk. Afd.* **2** (93—94), 79; *Beibl.* **19**, 986. (AgSn, CuSn.)

45. Behrens, H., Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. *Hamburg und Leipzig* (1894). (Allgemeines.)

46. Behrens, H., und Baucke, H., Chemisch en mikroskopisch onderzoek van antimoonhoudende kussenblokmetalen. *Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wis-en natuurk. Afd.* **7** (98—99), 58. (SbSn, CuSbSn, PbSbSn.)

47. Behrens, H., und Lingen, A. van, Over de samenstelling der alliages van ijzer met chromium en wolfram. *Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wis-en natuurk. Afd.* **2** (93—94), 151; *Beibl.* **19**, 987; Sur l'acier cementé, le ferrochrome, le ferrotungstène, l'acier chromé et

l'acier tungstaté. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **13** (94), 156; *Z. analyt. Ch.* **33** (94), 513; *CB.* (94) II, 631. (CrFe, FeW.)

— Beilstein, s. Rieth.

48. Beketoff, N., Über einige Reductionserscheinungen. *Lieb. Ann.* **110** (59), 374; *JB.* (59), 131. (AlBa.)

49. Beketoff, N., Ermittelung der Wärmecapacität des Wasserstoffs in seiner Legierung mit Palladium. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **11** (79) I, 4 (russisch); *Ber.* **12**, 686; *JB.* (79), 91. (HPd.)

50. Bellati, M., und Lussana, S., Alcune ricerche elettriche sui seleniuri di rame e d'argento, Cu_2Se, Ag_2Se. *Atti R. Istit. Veneto* [6] **6** (87—88), 189; *Beibl.* **12**, 268. (AgSe, CuSe.)

51. Bellati, M., und Lussana, S., Alcune esperienze sull' occlusione dell' idrogeno nel nichel. *Atti R. Istit. Veneto* [6] **6** (87—88), 1567; *Beibl.* **13** (89), 95; *JB.* (89), 344. (HNi.)

52. Bellati, M., und Lussana, S., Alcune ricerche sull' occlusione dell' idrogeno nel ferro, e sulla tenacità di qualche metallo che abbia assorbito un gas. *Atti R. Istit. Veneto* [6] **7** (88—89), **1321**; *Z. physik. Ch.* **5**, 282. (FeH.)

53. Bellati, M., und Lussana, S., Sul passaggio dell' idrogeno nascente attraverso il ferro, a temperatura ordinaria. *Atti R. Istit. Veneto* [7] **1** (89—90), 1173; *Beibl.* **15**, 333. (FeH, HNi, HPd, HPt.)

54. Bellati, M., und Lussana, S., Appendice alla nota sul passaggio dell' idrogeno nascente attraverso il ferro, a temperatura ordinaria. *Atti R. Istit. Veneto* [7] **2** (90—91), 987; *Beibl.* **19**, 434. (FeH.)

— Bellati, s. Naccari.

55. Benneville, J. de, Experiments on a ferro-tungsten. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **16** (94), 297; *JB.* (94), 619. (FeW.)

56. Benneville, J. de, Some alloys of iron with molybdenum, tungsten, and chromium as solutions. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **16** (94), 735; *JB.* (94), 648. (CrFe, FeMo, FeW.)

57. Bernoulli, Über Wolfram und einige seiner Verbindungen. *Pogg. Ann.* **111** (60), 573; *JB.* (60), 152. (AgW, AuW, BiW, CoW, CuW, FeW, NiW, PbW, SbW.)

58. Berthelot, Sur les amalgames alcalins et sur l'état naissant. *C. r.* **88** (79), 1108; *Ann. chim. phys.* [5] **18**, 433; *JB.* (79), 117. (HgK, HgNa.)

59. Berthelot, Sur la constitution chimique des amalgames alcalins. *C. r.* **88** (79), 1335; *Ann. chim. phys.* [5] **18**, 442; *JB.* (79), 117. (HgK, HgNa.)

60. Berthelot, Sur la constitution chimique des amalgames alcalins. *C. r.* **89** (79), 465; *JB.* (79), 303. (HgK, HgNa.)

61. Berthelot, Recherches sur la substance désigné sous le nom d'hydrure de cuivre. *C. r.* **89** (79), 1005; *JB.* (79), 124. (CuH.)

62. Berthelot, Sur l'hydrure de cuivre. Réponse à M. Wurtz. *C. r.* **89** (79), 1097; *JB.* (79), 124. (CuH.)

63. Berthelot, Recherches sur l'absorption des gaz par le platine. *C. r.* **94** (82), 1377. *Beibl.* **6**, 638. (HPt.)

64. Berthelot, Hydrogène et argent. *C. r.* **131** (1901), 1169; *Ann. chim. phys.* [7] **22**, 305; *CB.* (1901) I, 243. (AgH.)

65. Berthelot, Études sur les combinaisons de l'argent avec le mercure. *C. r.* **132** (1901), 241; *Ann. chim. phys.* [7] **22**, 317, 320; *CB.* (1901) I, 606. (AgHg).

66. Berthelot, Observations sur la dissolution des métaux solides dans le mercure et plus généralement dans les autres métaux fondus. *C. r.* **132** (1901), 290; *Beibl.* **25**, 340. (Allgemeines, AgHg).

67. Berthelot und Fabre, Chaleur de formation de l'acide tellurhydrique. *C. r.* **105** (87), 92; *Bull. Soc. Chim.* [2] **48**, 694; *JB.* (87), 241. (HTe.)

68. Berthier, P., Sur les alliages du chrôme avec le fer et avec l'acier. *Ann. chim. phys.* [2] **17** (21), 55. (CrFe).

69. Berthier, P., Action du plomb sur les arsénio-sulfures de fer, de cobalt, de nickel et de cuivre. *Ann. chim. phys.* [2] **62** (36), 113; *Journ. prakt. Ch.* **10**, 13. (AsCo, AsCu, AsFe, AsNi.)

70. Berthier, P., Über zwei, bei Fabrikation des galvanisierten Eisens erhaltene Legierungen von Zink und Eisen. *Pogg. Ann.* **52** (41), 340; **Ann. des mines* [3] **17** (40), 652. (FeZn.)

71. Biernacki, V., Einige Bemerkungen über das Aluminium-Amalgam. *Wied. Ann.* **59** (96), 664; *CB.* (96) II, 1085. (AlHg.)

72. Biewend, E., Legierung von Eisen mit Blei. *Journ. prakt. Ch.* **23** (41), 252. (FePb.)

73. Bijl, H., Die Natur der Cadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten. *Z. physik. Ch.* **41** (1902), 641; *CB.* (1902) II, 1025. (CdHg.)

74. BIJLERT, H. VAN, Einige Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet. *Z. physik. Ch.* **8** (91), 343; *JB.* (91), 188. (SbSn.)

75. BISCHOFF, K., Das Kupfer und seine Legierungen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen in der Technik. **Berlin* (1865). (Cu-Legierungen.)

— BLANC, LE, s. LE BLANC.

76. BLOOD, B., Temperature coefficients of ferro-manganese-copper alloys. **Thesis, Library of Cornell University* (1889). (CuFeMn.)

77. BODLÄNDER, G., Über die Constitution einiger Legierungen. *Berg- und Hüttenm. Ztg.* **56** (97), 279, 331; *CB.* (97) II, 885. (Allgemeines.)

78. BÖTTGER, R., Über Ammonium-Amalgam, sowie über die Amalgame von Eisen, Baryum und Strontium. *Journ. prakt. Ch.* **1** (34), 302. (BaHg, FeHg, $HgNH_3$, HgSr.)

79. BÖTTGER, R., Fernere Ergebnisse meiner Versuche über Bildung einiger Amalgame. *Journ. prakt. Ch.* **3** (34), 278. (AgHg, AuHg, BiHg, CdHg, HgPb, HgPt, HgSn, HgZn, $CuHgNH_3$.)

80. BÖTTGER, R., Über die Darstellung eines sehr voluminösen Ammoniumamalgams. *Journ. prakt. Ch.* **3** (34), 285. ($HgNH_3$.)

81. BÖTTGER, R., Einiges über die Zersetzbarkeit des Ammoniumamalgams. *Journ. prakt. Ch.* **3** (34), 285. ($HgNH_3$.)

82. BÖTTGER, R., Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Iridiumamalgam. *Journ. prakt. Ch.* **12** (37), 350. (CoHg, HgIr, HgMn, HgNi.)

83. BÖTTGER, R., Darstellung eines reinen Eisenamalgams. *Pogg. Ann.* **101** (57), 10; *JB.* (57), 224, (FeHg.)

— BÖTTGER, W., s. KERP, BÖTTGER, WINTER und IGGENA.

— BOISBAUDRAN, s. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

84. BOLLEY, P., Über einige physikalische Eigenschaften der Legierungen von Zinn und Blei. *Dingl. Polyt. Journ.* **162** (61), 217; *JB.* (61), 279. (PbSn.)

— BOSE, VON, s. MATTHIESSEN.

85. BOUDOUARD, O., Sur les alliages d'aluminium et de magnésium. *C. r.* **132** (1901), 1325; *CB.* (1901) II, 89. (AlMg.)

86. BOUDOUARD, O., Sur les alliages d'aluminium et de magnésium. *C. r.* **133** (1901), 1003; *CB.* (1902) I, 174. (AlMg.)

87. BOUDOUARD, O., Sur les alliages de cadmium et de magnésium. *C. r.* **134** (1902), 1431; *CB.* (1902) II, 249. (CdMg.)

88. BOUDOUARD, O., Sur les alliages de cuivre et de magnésium. *C. r.* **135** (1902), 794; *CB.* (1902) II, 1497. (CuMg.)

— BOURGEOIS, s. LÉVY.

89. Brauner, B., Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz. I. Teil. Über das Atomgewicht des Tellurs. *Sitzungsber. Kais. Akad. d. Wiss. Wien* **98** IIb (89), 456; *Monatsh. f. Chem.* **10** (89), 411; *JB.* (89), 97. (AgTe, AuTe, CuTe.)

90. Bredig, G., und Haber, F., Über Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom. *Ber.* **31** (98), 2741; *CB.* (99) I, 3. (AsK, AsNa, BiH, BiK, BiNa, HPb, HgK, HgNa, KPb, KSb, KSn, KTl, NaPb, NaSb, NaSn, NaTl, BiHPbSn, BiKPbSn, BiNaPbSn.)

— Brown, s. Barrett.

— Brown, s. Barrett, Brown und Hadfield.

91. Brunck, Über einige krystallisierte metallische Verbindungen des Aluminiums. *Ber.* **34** (1901), 2733; *CB.* (1901) II, 908. (AlCo, AlCu, AlFe, AlMn, AlNi, AlPt.)

92. Bunsen, R., Über die Darstellung von metallischem Chrom auf galvanischem Wege. *Pogg. Ann.* **91** (54), 619; *JB.* (54), 318. (BaHg, CaHg, CaSn.)

93. Burg, E. van der, Koperwaterstof. *Maandblad voor Natuurwet. Amsterdam* **7** (76—77), 102. (CuH.)

C.

94. Cady, Hamilton, Electromotive force between amalgams. *Journ. phys. chemistry* **2** (98), 551; *Beibl.* **23**, 259. (BaHg, CaHg, HgK, HgLi, HgNa, HgZn.)

95. Cailletet, L., De l'influence de l'hydrogène naissant sur l'amalgamation. *C. r.* **44** (57), 1250; *Dingl. Polyt. Journ.* **145**, 118; *JB.* (57), 249. (AlHg, FeHg, HgPt.)

96. Cailletet, L., Du fer et de ses alliages au point de vue du magnétisme: procédés industriels pour obtenir du fer exempt de force coercitive. *C. r.* **48** (59), 1113; *JB.* (59), 202. (FeSb, FeSn.)

97. Cailletet, L., Sur la perméabilité du fer pour l'hydrogène à haute température. *C. r.* **58** (64), 1057. (FeH.)

98. Cailletet, L., Sur la perméabilité du fer pour l'hydrogène à la température ordinaire. *C. r.* **66** (68), 847; *JB.* (68), 137. (FeH).

99. Cailletet, L., Sur le fer hydrogéné. *C. r.* **80** (75) 319; *JB.* (75), 207. (FeH.)

100. Calvert, F. Crace, und Johnson, R., On alloys. *Phil. Mag.* [4] **10** (55), 240; *Ann. chim. phys.* [3] **45**, 454; *Dingl. Polyt. Journ.* **138**, 282; *JB.* (55), 326. (AlCu, AlFe, CuZn, FeK, FeZn, CuSnZn, CuPbSnZn.)

101. Calvert, F. C., und Johnson, R., On the relative power of metals and alloys to conduct heat. Part I. *Phil. Trans.* **148** (58), 349; *C. r.* **47**, 1069; *Dingl. Polyt. Journ.* **152**, 125; *JB.* (58) 110. (BiSb, CuPb, CuSn, CuZn, PbSb, PbSn, SnZn.)

102. Calvert, F. C., und Johnson, R., On the hardness of metals and alloys. *Phil. Mag.* [4] **17** (59), 114; *Monit. scient.* [1] **4** (62), 141; *Pogg. Ann.* **108** (59), 575; *JB.* (59), 119. (CuSn, CuZn, PbSb, PbSn, CuSnZn.)

103. Calvert, F. C., und Johnson, R., On the specific gravity of alloys. *Phil. Mag.* [4] **18** (59), 354; *Monit. scient.* [1] **4** (62), 255; *JB.* (59), 120. (BiCu, BiHg, BiSb, BiZn, CuSb, CuSn, CuZn, HgSn, HgZn, PbSb, PbSn, SnZn.)

104. Calvert, F. C., und Johnson, R., On the conductivity of mercury and amalgams. *Phil. Mag.* [4] **18** (59), 541; *Phil. Trans.* **149** (59), 831; *Monit. scient.* [1] **4** (62), 123; *JB.* (59), 121. (Allgemeines, BiCu, BiHg, BiSb, CuSb, CuZn, HgSn, HgZn.)

105. Calvert, F. C., und Johnson, R., Action of acids upon metals and alloys. *Journ. Chem. Soc.* **19** (66), 434; *JB.* (66), 254. (CuSn, CuZn.)

106. Calvert, F. C., Johnson, R., und Lowe, G. C., On the expansion of metals and alloys. *Chem. News* **3** (61), 315, 357, 371; *JB.* (61), 16. (CuSn, CuZn, PbSb, SnZn.)

107. Calvert, F. C., und Lowe, G. C., On the expansion of metals and alloys. *Phil. Mag.* [4] **20** (60), 230; *JB.* (60), 114. (CuSn.)

108. Cameron, Ch., On the non-existence of combinations of hydrogen with iron and zinc. *Chem. News* **2** (60), 181; *JB.* (60), 181. (FeH, HZn.)

109. Campbell, W., The microscopical examination of alloys of copper and tin. *Proc. Instit. Mechan. Engin.* (1901), 1211; *Engineering* **73** (1902), 28, 61, 95; *Beibl.* **26**, 457. (CuSn.)

110. Campbell, W., Upon the structure of metals and binary alloys. *Journ. Frankl. Instit.* **154** (1902), 1, 131, 201; *CB.* (1902) II. 496, 728, 927. (AgAu, AgCu, AgPb, AgSb, AgSn, AlBi, AlCd, AlPb, AlSb, AlSn, AlZn, AsSn, AuCu, BiSb, BiSn, BiZn, CuSb, CuSn, NiSn, PbSb, PbSn, PbZn, SbSn, SnZn.)

111. Campbell, W., und Mathews, J., The alloys of aluminum. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **24** (1902), 253; *CB.* (1902) I, 1088. (AlBi, AlCd, AlCu, AlNi, AlPb, AlPt, AlSb, AlSn, AlW.)

112. Carnot, A., und Goutal, E., Recherches sur l'état où se trouvent dans les fontes et aciers les éléments autres que le carbone.

r. **125** (97), 148, 213; *CB.* (97) II, 516, 587. (AsFe, CrFe, CuFe, Mn, FeMo,. FeNi, FeTi, FeW.)

113. Carnot, A., und Goutal, E., Recherches sur l'état où se uvent le silicium et le chrome dans les produits sidérurgiques. *C. r.* **6** (98), 1240; *CB.* (98) II, 83. (CrFe, FeMn.)

114. Carnot, A., und Goutal, E., Recherches sur l'état chimique ı divers éléments contenus dans les produits sidérurgiques. Carbures ıbles de fer et d'autres métaux. *C. r.* **128** (99), 207; *CB.* (99) I, 1. (FeMn, FeMo, FeW.)

115. Carnot, A., und Goutal, E., Constitution chimique des aciers; luence de la trempe sur l'état de combinaison des éléments autres que carbone. *C. r.* **131** (1900), 92; *CB.* (1900) II, 505. (AsFe, CuFe, Ni.)

116. Carnot, A., und Goutal, E., Recherches sur la constitution imique des fontes et des aciers. *Ann. des mines* [9] **18** (1900), 263; *ntribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 493. (AsFe, CrFe, Fe, FeMn, FeMo, FeNi, FeTi, FeW.)

117. Caron, H., Über die Reduktion des Chlorbaryums, Chlor-ontiums und Chlorcalciums durch Natrium. *Lieb. Ann.* **111** (59), 114; r. **48** (59), 440; *JB.* (59), 129. (BaSn, BiCa, BiNa, CaNa, CaPb, Sb, NaPb, NaSb, NaSn.)

118. Caron, H., Über eine neue Darstellungsweise des Calciums. *eb. Ann.* **115** (60), 355; *C. r.* **50** (60), 547; *JB.* (60), 119. (CaZn.)

119. Carstanjen, Über das Thallium und seine Verbindungen. *urn. prakt. Ch.* **102** (67), 65; *JB.* (67), 275. (AlTl, AsTl, BiTl, Tl, CuTl, HgTl, KTl, MgTl, NaTl, PbTl, SbTl, SnTl, TlZn, BiCdTl, SnTl.)

120. Casamajor, P., On the amalgamation of iron and of some her metals. *Amer. Chemist* **6** (76), 450; *Chem. News* **34** (76), 34; ?. (76), 281. (AlHg, CoHg. FeHg, HgK, HgNa, $HgNH_3$, HgNi, HgPd, ;Pt, HgZn.)

121. Cattaneo, C., Sulla forza elettromotrice delle amalgame nella ppia Daniell. Nota I. *Nuovo Cim.* [3] **22** (87), 114; *Beibl.* **12**, 374. gZn.)

122. Cattaneo, C., Sulla dilatazione termica di alcune amalgame o stato liquido. *Atti R. Accad. Torino* **25** (89—90), 492; *Beibl.* **14**, 87; *JB.* (90), 207. (HgPb, HgSn, HgZn.)

123. Cattaneo, C., Dilatazione termica del bismuto fuso vicino a temperatura di fusione (Studio della dilatazione termica del bismuto

fuso per mezzo di una sua amalgama). *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [4] **7** (91) I, 88; *Beibl.* **16**, 17. (BiHg.)

124. Cattaneo, C., Sulla resistenza elettrica delle leghe facilmente fusibili allo stato liquido. *Atti R. Accad. Torino* **27** (91—92), 691; *Beibl.* **16**, 753; *JB.* (92), 428. (BiPbSn, BiCdPbSn.)

— Cattaneo, s. Vicentini.

125. Chalmot, G. de, The action of zinc on copper silicide. *Amer. Chem. Journ.* **20** (98), 437; *CB.* (98) II, 268. (CuZn.)

— Chapman, s. Wanklyn.

126. Charpy, G., Influence de la température de recuit sur les propriétés mécaniques et la structure du laiton. *C. r.* **116** (93), 1131; *JB.* (93), 491. (CuZn.)

127. Charpy, G., Sur les propriétés mécaniques des alliages de cuivre et de zinc. *C. r.* **121** (95), 494; *CB.* (95) II, 995. (CuZn.)

128. Charpy, G., Sur la structure et la constitution des alliages de cuivre et de zinc. *C. r.* **122** (96) 670; *JB.* (96) 523. (CuZn.)

129. Charpy, G., Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **1** (96), 180; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 1. (CuZn.)

130. Charpy, G., Étude microscopique des alliages métalliques. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **2** (97), 384; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 119. (AgSb, AgSn, AgZn, AlZn, BiSb, BiSn, CuSb, CuSn, CuZn, NiSn, PbSb, PbSn, SbSn.)

131. Charpy, G., Sur la constitution des alliages métalliques. *C. r.* **124** (97), 957; *JB.* (97), 158. (CuSb, CuSn.)

132. Charpy, G., Étude sur les alliages blancs dits antifriction. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **3** (98), 670; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 201; *Z. Ver. deutsch. Ingen.* **42** (98), 1300, 1330, 1350. (PbSb, BiPbSn, CuPbSb, CuPbSn, CuSbSn, PbSbSn, SbSnZn.)

133. Charpy, G., Sur la constitution des alliages eutectiques. *Journ. de phys.* [3] **7** (98), 145; *Beibl.* **22**, 290. (Allgemeines, AgSb, BiSn.)

134. Charpy, G., Sur les états d'équilibre du système ternaire: plomb-étain-bismuth. *C. r.* **126** (98), 1569; *CB.* (98) II, 265. (BiPbSn.)

135. Charpy, G., Sur la constitution des alliages ternaires. *C. r.* **126** (98), 1645; *CB.* (98) II, 266. (BiPbSn, CuPbSb, CuSbSn, PbSbSn, SbSnZn.)

136. Charpy, G., Étude sur l'influence de la température sur les propriétés des alliages métalliques. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **4** (99), 191; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 241. (AlCu, CuNi, CuSn, CuZn, FeNi.)

— CHATELIER, s. LE CHATELIER.

137. CHAUDET, Note contenant quelques expériences relatives à ction de l'acide hydrochlorique sur les alliages d'étain et d'antimoine. n. chim. phys. [2] **3** (16), 376. (SbSn.)

138. CHAUDET, Note contenant quelques expériences relatives à ction de l'acide hydrochlorique sur les alliages d'étain et de bismuth. n. chim. phys. [2] **5** (17), 142. (BiSn.)

139. CHAUDET, Note contenant quelques expériences relatives à ction de l'acide hydrochlorique sur les alliages de cuivre et d'étain. n. chim. phys. [2] **7** (17), 275. (CuSn.)

140. CHESTER, A., On certain artificial crystals of gold and gold algam. *Sill. Amer. Journ. of Science* [3] **16** (78), 29; *JB.* (78), 8. (AuHg.)

141. CLARKE, Bericht von den neuern Versuchen, welche mit Metall tenden Körpern und mit Steinen vor der Flamme des Gebläses mit ver-htetem Knallgas angestellt worden sind. *Gilb. Ann.* **62** (19), 341. gBa, AuBa, BaCu, BaFe, CuPd, CuPt, FeNi, FePt, NiPd.)

142. CLARKE, The constants of nature. Part. I. **Published by Smithsonian Institution, Washington* (1873). (Allgemeines.)

— CLARKSON, s. RAINY.

143. COEHN, A., Über Ammoniumamalgam. *Z. anorg. Ch.* **25** 900), 430; *CB.* (1901) I, 247. ($HgNH_3$.)

144. COEHN, A., Über kathodische Polarisation und Bildung von gierungen. (Nach Versuchen von DANNENBERG.) *Z. physik. Ch.* **38** 901), 609; *CB.* (1901) II, 1193. (Allgemeines, AgHg, CdHg, CuHg, Hg, HK, HPd, HgZn.)

145. COEHN, A., Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen. *f. Elektroch.* **8** (1902), 591; *CB.* (1902) II, 724. (Allgemeines, NH_3, MgNi.)

146. COHEN, J., und ORMANDY, R., Amalgamiertes Aluminium als ductionsmittel. *Ber.* **28** (95), 1505; *CB.* (95) II, 349. (AlHg.)

147. COLVIN, V., On certain new phenomena in chemistry. *Chem. ws* **25** (72), 302; *JB.* (72), 268. (Hg-Legierungen.)

148. COMBES, CH., Sur la préparation des alliages d'aluminium par ie de réaction chimique. *C. r.* **122** (96), 1482; *JB.* (96), 546. AlCr, Mn, AlNi.)

149. COOKE JR., J., On stibiotrizincyle and stibiobizincyle, two w compounds of zinc and antimony, with some remarks on the decom-sition of water by the alloys of these metals. *Sill. Amer. Journ. of ience* [2] **18** (54), 229; *Journ. prakt. Ch.* **64**, 90; *JB.* (54), 359. (SbZn.)

150. Cooke jr., J., On two new crystalline compounds of zinc and antimony, and on the cause of the variation of composition observed in their crystals. *Mem. Americ. Acad.* [New Ser.] **5** (55), 337; *Pogg. Ann.* **96** (55), 584; verkürzt: On an apparent perturbation of the law of definite proportions observed in the compounds of zinc and antimony. *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **20** (55), 222; *JB.* (55), 389. (SbZn.)

151. Cooke jr., J., Crystalline form not necessarily an indication of definite chemical composition; or, on the possible variation of constitution in a mineral species independent of the phenomena of isomorphism. *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **30** (60), 194; *Phil. Mag.* [4] **19** (60), 405; *Pogg. Ann.* **112** (60), 90; *JB.* (60), 13. (SbZn.)

152. Cooke jr., J., On the dimorphism of arsenic, antimony, and zinc. *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **31** (61), 191; *JB.* (61), 262. (AsZn.)

153. Cossa, A., Über das Verhalten des Aluminiums in Berührung mit einigen Metalllösungen. **Nuovo Cim.* [2] **3**, 75 (italienisch); *Z. f. Chemie* [2] **6** (70), 380; *JB.* (70), 317. (AlHg.)

— Coudres, Des, s. Des Coudres.

— Crace Calvert, s. Calvert.

154. Craig, G., Disintegrating alloy of iron, aluminium, and manganese. *Chem. News* **66** (92), 160; *JB.* (92), 2673. (AlFeMn.)

155. Croockewit, Specimen chemicum de coniunctionibus chemicis metallorum. **Dissert. Amsterdam* (1848); Chemische Metallverbindungen. *Lieb. Ann.* **68** (48), 289; *Journ. prakt. Ch.* **45**, 87; *JB.* (47—48), 393 (AgHg, AuHg, BiHg, CdHg, CuPb, CuSn, CuZn, HgK, HgPb, HgSn, HgZn, PbSn, SnZn.)

156. Crova, Mémoire sur les lois de la force électromotrice de polarisation. *Ann. chim. phys.* [3] **68** (63), 458. (Allgemeines, HgZn.)

157. Curie, S., Propriétés magnétiques des aciers trempés. *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 157. (CrFe, CuFe, FeMn, FeMo, FeNi, FeW.)

D.

158. Damour, A., Notice sur quelques amalgames. *Ann. des mines* [3] **15** (39), 45; *Journ. prakt. Ch.* **17** (39), 344; *Berzel.* (41), 84. (CoHg, HgNi, HgZn.)

159. Davy, H., Electro-chemical researches, on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alcaline earths, and on the amalgam procured from ammonia. *Phil. Trans.* **98** (08), 353. ($HgNH_3$.)

160. Davy, H., On some new electrochemical researches, on various jects, particularly the metallic bodies, from the alkalies, and earths, and some combinations of hydrogene. *Phil. Trans.* **100** (10), 16. (HTe, gNH_3, KTe.)

161. Debray, H., Des alliages d'aluminium. *C. r.* **43** (56), 925; *?.* (56), 342. (AgAl, AlAu, AlCu, AlFe, AlNa, AlPd, AlSn, AlZn.)

162. Debray, H., Action des acides sur les alliages du rhodium ec le plomb et le zinc. *C. r.* **90** (80), 1195; *JB.* (80), 368. bRh, RhZn.)

163. Debray, H., Sur quelques alliages cristallisés des métaux du atine et de l'étain. *C. r.* **104** (87), 1470; *JB.* (87), 612. (IrSn, Sn, RhSn, RuSn.)

164. Debray, H., Note sur les produits d'altération de quelques iages par les acides. *C. r.* **104** (87), 1577; *JB.* (87), 613. (CuRh, 3n, IrZn, PbRh, PtSn, RhSn, RhZn, RuZn.)

165. Debray, H., Note sur les résidus qui résultent de l'action s acides sur les alliages des métaux du platine. *C. r.* **104** (87), 1667; *?.* (87), 615. (IrPb, OsSn, OsZn, PbRu.)

— Debray, s. Deville.

166. Defacqz, E., Sur les impuretés de l'aluminium et de ses iages. *C. r.* **125** (97), 1174; *JB.* (97), 801. (AlCu.)

167. De la Rue, Warren, On a crystallized alloy of zinc, iron, id, and copper. *Phil. Mag.* [3] **27** (45), 370; *Berzel.* (47), 197. uFePbZn.)

— Delépine, s. Matignon.

— Desborough, s. Hodgkinson, Waring und Desborough.

168. Descamps, A., De la formation des arséniures métalliques. *r.* **86** (78), 1022, 1065; *JB.* (78), 231. (AgAs, AsAu, AsBi, AsCd, sCu, AsFe, AsNi, AsPb, AsSb, AsSn, AsZn.)

169. Des Coudres, Th., Der zeitliche Verlauf der Selbstpolarisation geschlossenen Amalgam-Concentrationselementen. *Wied. Ann.* **52** (94),)1; *JB.* (94), 246. (HgZn.)

170. Deville, St.-Claire, Nachwort zu: Hulot, Sur une nouvelle plication du bronze d'aluminium. *C. r.* **64** (67), 1098; *JB.* (68), 272. 'bPt.)

171. Deville, St.-Claire, und Debray, H., Du platine et des étaux qui l'accompagnent. *Ann. chim. phys.* [3] **56** (59), 385; *Dingl. olyt. Journ.* **154** (59), 130, 199, 287, 383; *JB.* (59), 230. (AgSn, ıSn, IrOs, IrPt, IrSn, IrZn, PdSn, PtSn, PtZn, RhSn, RhZn, RuSn, uZn, IrPtRh.)

172. Deville, St.-Claire, und Debray, H., De la densité du platine et de l'iridium purs, et de leurs alliages. *C. r.* **81** (75), 839. *JB.* (75), 231. (IrPt.)

173. Deville, St.-Claire, und Debray, H., Note sur quelques alliages explosifs du zinc et des métaux du platine. *C. r.* **94** (82) 1557; *JB.* (82), 1386. (IrZn, OsZn, PdZn, PtZn, RhZn, RuZn, IrOsZn.)

174. Dewar, J., Motion of a palladium plate during the formation of Graham's hydrogenium. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **6** (66—69), 504. (HPd.)

175. Dewar, J., On the physical constants of hydrogenium. *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **27** (76), 167; *Phil. Mag.* [4] **47** (74), 334; *JB.* (74), 180. (HPd.)

176. Dewar, J., The absorption of hydrogen by palladium at high temperatures and pressures. *Chem. News* **76** (97), 274; *Proc. Chem. Soc.* **13**, 192; *JB.* (97), 444. (HPd.)

177. Dewar, J., und Fleming, J., On the electrical resistance of pure metals, alloys, and non-metals at the boiling-point of oxygen. *Phil. Mag.* [5] **34** (92), 326; *JB.* (92), 429. (AgPd, AgPt, IrPt, PtRh.)

178. Dewar, J., und Fleming, J., The electrical resistance of metals and alloys at temperatures approaching the absolute zero. *Phil. Mag.* [5] **36** (93), 271; *Beibl.* **18**, 213. (AgAl, AgAu, AgPt, AlCu, AlTi, FeMn, FeNi, IrPt, PtRh, AlCuNi, CuMnNi, CuNiZn, CuNiWZn, CoCuFeNiZn.)

179. Dewar, J., und Fleming, J., Thermo-electric powers of metals and alloys between the temperatures of the boiling-point of water and the boiling-point of liquid air. *Phil. Mag.* [5] **40** (95), 95; *Beibl.* **19**, 908. (FeMn, CuMnNi, CuNiZn, CuNiWZn.)

180. Dewar, J., und Fleming, J., On the changes produced in magnetised iron and steels by cooling to the temperature of liquid air. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **60** (96), 57. (AlFe, CrFe, FeNi.)

— Dick, s. Miller.

— Didier, s. Granger.

181. Ditte, A., Sur quelques propriétés des sulfure, séléniure et tellurure d'étain. *C. r.* **96** (83), 1790; *JB.* (83), 403. (SeSn, SnTe.)

182. Döbereiner, Über das leichtflüssige Metall und eine kaltmachende Metallmischung. *Schweigg. Journ.* **42** (24), 182; *Ann. chim. phys.* [2] **32** (26), 334. (BiPbSn.)

183. Draper, H., Sodium amalgam. *Chem. News* **33** (76), 94; *JB.* (76), 281. (HgNa.)

184. Drewitz, Über einige physikalische Eigenschaften von Legierungen, die durch Einschmelzen und durch hohe Drucke aus Pulvern

hergestellt sind. *Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleifses* (1902), 325. (BiPbSn, BiCdPbSn.)

185. DUHEM, P., Sur les aciers au nickel irréversibles. *Mém. Soc. d. Sciences phys. et natur. Bordeaux* [5] **4** (98), 443; *Beibl.* **23**, 221. (FeNi.)

186. DULLO, Leicht schmelzbare Legierungen. *Deutsche Illustr. Gewerbezeitung* **30** (65), 167; *Bull. Soc. Chim.* [2] **5** (66), 44; *Chem. News* **13**, 122; *JB.* (65), 767. (PbSn, BiPbSn.)

187. DUMAS, E., Amalgame d'argent cristallisé artificiellement. *C. r.* **69** (69), 759; *Z. f. Chemie* (69), 728; *JB.* (69), 291. (AgHg.)

188. DUMAS, L., Sur les transformations allotropiques des alliages de fer et de nickel. *C. r.* **130** (1900), 1311; *CB.* (1900) II, 20. (FeNi.)

189. DUMONT, E., Recherches sur les propriétés magnétiques des aciers au nickel. *C. r.* **126** (98), 741; *Beibl.* **22**, 585. (FeNi.)

190. DUMONT, E., Recherches sur les propriétés magnétiques des aciers au nickel. *Arch. phys. nat. Genève* [4] **5** (98), 331, 426; *Beibl.* **23**, 117. (CrNi, FeNi.)

191. DUPASQUIER, A., Mémoire sur l'emploi du fer dans l'appareil de Marsh et sur l'hydrogène ferré, nouvelle combinaison métallique de l'hydrogène. *C. r.* **14** (42), 511. (FeH.)

192. DUSSAUSSOY, Résultat des expériences faites, par ordre de Son Excellence le Maréchal Duc de Feltre, Ministre de la guerre, sur les alliages de cuivre, d'étain, de zinc et de fer, considérés sous le rapport de la fabrication des bouches à feu, et autres objets semblables. *Ann. chim. phys.* [2] **5** (17), 113, 225. (CuFeSn, CuSnZn.)

E.

— EDLER, s. OBERBECK.

193. ELSÄSSER, E., Über galvanische Leitung von Metalllegierungen. *Wied. Ann.* **8** (79), 455. *JB.* (79), 142. (AgSb, BiPb, CuSb, HgNa, KNa, PbSb, PbSn, SbSn, SbZn.)

194. ELSNER, L., Über eine Legierung von Zink und Eisen. *Journ. prakt. Ch.* **12** (37), 303. (FeZn.)

195. ENGLISCH, E., Über die galvanische Leitungsfähigkeit eines Wismuth-Bleiamalgams. *Wied. Ann.* **45** (92), 591; *JB.* (92), 433. (BiHgPb.)

196. ERHARD, T., und SCHERTEL, A., Die Schmelzpunkte der Prinsep'schen Legierungen und deren pyrometrische Verwendung. **Jahrb. f. Berg- und Hüttenwesen in Sachsen* (1879); *Beibl.* **3**, 347. (AgAu, AuPt.)

197. Erman jun., Über den Einfluss der Liquefaction auf das Volumen und die Ausdehnbarkeit einiger Körper. *Pogg. Ann.* **9** (**27**), **557.** (BiPbSn.)

198. Erman jun., Bemerkungen über die Ursache der Stockung im Erkalten gewisser flüssiger Legierungen. *Pogg. Ann.* **20** (30), **282.** (BiPbSn.)

199. Ernyei, E., Über den Tellurwasserstoff. *Z. anorg. Ch.* **25** (1900), 313; *CB.* (1900) II, 1255. (HTe.)

200. Ettingshausen, A., und Nernst, W., Über das thermische und galvanische Verhalten einiger Wismuth-Zinnlegierungen im magnetischen Felde. *Wied. Ann.* **33** (88), 474; *JB.* (88), 421. (BiSn.)

201. Ewing, J., und Rosenhain, W., The crystalline structure of metals. *Phil. Trans.* **193** A (1900), 370; *CB.* (1901) I, 361. (AgCu, BiPb, PbSn.)

F.

202. Fabre, Ch., Recherches thermiques sur les séléniures. *Thèse Paris* No. 578 (86). (AgSe, BaSe, CdSe, CoSe, CuSe, FeSe, HgSe, KSe, LiSe, MnSe, NaSe, NH_3Se, NiSe, PbSe, SeSr, SeTl, SeZn.)

203. Fabre, Ch., Chaleur de formation de quelques tellurures cristallisés. *C. r.* **105** (87), 277; *JB.* (87), 242. (CdTe, CoTe, CuTe, FeTe, NiTe, PbTe, TeTl, TeZn.)

— Fabre, s. Berthelot.

204. Favre, P., Recherches sur la pile. De l'origine de la chaleur mise en jeu dans les couples et qui n'est pas transmissible au circuit. *C. r.* **68** (69), 1306, 1520; *JB.* (69), 145. (HPd.)

205. Favre, P., Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides (suite): Absorption de l'hydrogène par le noir de platine. *C. r.* **77** (73), 649; *JB.* (73), 22. (HPt.)

206. Favre, P., Recherches sur l'hydrogène (suite). *C. r.* **78** (74), 1257; *JB* (74), 111. (HPd, HPt.)

207. Fay, H., und Ashley, H., The alloys of antimony and tellurium. *Amer. Chem. Journ.* **27** (1902), 95; *CB.* (1902) I, 708. (SbTe.)

208. Fay, H., und Gillson, C., The alloys of lead and tellurium. *Amer. Chem. Journ.* **27** (1902), 81; *CB.* (1902) I, 707. (PbTe.)

209 Fay, H., und North, E., On the nature of lead amalgams. *Amer. Chem. Journ.* **25** (1901), 216; *CB.* (1901) I, 877. (HgPb.)

210. Férée, J., Sur l'amalgame de chrome et quelques propriétés du chrome métallique. *C. r.* **121** (95), 822; *CB.* (96) I, 193. (CrHg.)

211. Férée, J., Sur les amalgames de molybdène et quelque propriété de molybdène métallique. *C. r.* **122** (96), 738; *CB.* (96) I, 1055. (HgMo.)

212. Férée, J., Sur un amalgame de calcium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **17** (97), 583. (CaHg.)

213. Férée, J., Sur l'amalgame de calcium. *C. r.* **127** (98), 618; *CB.* (98) II, 1118. (CaHg.)

— Férée, s. Guntz.

— Féry, s. Baille.

214. Feussner, K., Neue Materialien für elektrische Messwiderstände. *Bericht üb. d. Verhandl. d. Hauptvers. d. Intern. Elektrotechn.-Congr. Frankfurt a/M.* (91), 2. Teil, 94. (CuMn, CuNi, CuMnNi.)

215. Fleming, J., Electric and magnetic research at low temperatures. **Proc. Roy. Instit. of Great Brit.* (96); 5. Mai; *Beibl.* **20**, 885. (AgAl, AgAu, AgPt, AlCu, AlTi, FeMn, FeNi, IrPt, PtRh, AlCuNi, CuMnNi, CuNiZn, CuNiWZn.)

— Fleming, s. Dewar.

216. Foehr, K., Zur Untersuchung der Zinn-Bleilegierungen. *Chem.-techn. Centralanzeiger* **4** (85—86), 803; *Z. analyt. Ch.* **26** (87), 396. (PbSn.)

217. Förster, F., Über die chemische Natur der Metalllegierungen. *Naturwiss. Rundschau* **9** (94), 453, 465, 495, 505, 517; *JB.* (94), 126; *CB.* (94) II, 651, 728, 837. (Allgemeines.)

218. Förster, F., Beitrag zur Kenntnis der Kupfer-Zinnlegierungen. *Z. anorg. Ch.* **10** (95), 309; *CB.* (96) I, 193. (CuSn.)

219. Fonzes-Diacon, Sur le séléniure de zinc et son dimorphisme. *C. r.* **130** (1900), 832; *CB.* (1900) I, 948. (SeZn.)

220. Fonzes-Diacon, Sur un séléniure de manganèse cristallisé et sur un oxyséléniure. *C. r.* **130** (1900), 1025; *CB.* (1900) I, 1012. (MnSe.)

221. Fonzes-Diacon, Sur les séléniures et chloroséléniures de plomb. *C. r.* **130** (1900), 1131; *CB.* (1900) I, 1201. (PbSe.)

222. Fonzes-Diacon, Sur les séléniures de fer. *C. r.* **130** (1900), 1710; *CB.* (1900) II, 239. (FeSe.)

223. Fonzes-Diacon, Sur les séléniures de nickel. *C. r.* **131** (1900), 556; *CB.* (1900) II, 939. (NiSe.)

224. Fonzes-Diacon, Sur les séléniures de cobalt. *C. r.* **131** (1900), 704; *CB.* (1900), II, 1147. (CoSe.)

— Fonzes-Diacon, s. Forcrand.

225. Forcrand, de, und Fonzes-Diacon, Sur quelques propriétés physiques de l'hydrogène telluré. *C. r.* **134** (1902), 1209; *CB.* (1902) II, 10. (HTe.)

226. Fournet, Lettre sur la chaleur latente des alliages. *Ann. chim. phys.* [2] **54** (33), 247. (BiZn.)

227. Frémy, Note sur le chrome cristallisé et sur ses alliages. *C. r.* **44** (57), 632; *JB.* (57), 197. (CrFe.)

228. French, A., On a peculiar crystalline alloy of copper, tin, and lead. *Journ. Soc. Chem. Industry* **8** (89), 36; *JB.* (89), 2629. (CuPbSn.)

— Fresenius, s. Schlossberger.

— Fromm, s. Mylius.

229. Fuchs, V., Über das thermoelektrische Verhalten einiger Nickelkupferlegierungen. * *Graz, Gymn. Seckauer-Diöcesan. Seminar* (94); *Beibl.* **18**, 125. (CuNi.)

G.

230. Gallatin, A., On ammonium alloys, and on nascent-hydrogen tests. *Phil. Mag.* [4] **38** (69), 57; *JB.* (69), 228. ($BiNH_3$, $HgNH_3$.)

231. Galt, A., Heat of combination of metals in the formation of alloys. *Report Brit. Assoc.* (98), 787. (CuZn.)

232. Galt, A., Heat of combination of metals in the formation of alloys. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **22** (97—99), 137; *Beibl.* **23**, 976. (AgCu, CuZn.)

233. Galt, A., Heat of combination of metals in the formation of alloys. Report of the committee, consisting of Lord Kelvin, G. Fitz Gerald, J. Gladstone, O. Lodge, and A. Galt. *Report Brit. Assoc.* (99), 246; *Electrician* **43** (99), 883; *Beibl.* **24**, 175. (CuZn.)

234. Galt, A., Preliminary note of experiments showing heat of combination in the formation of alloys of zinc and copper to be negative when the proportion of copper is less than about 30 per cent. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **22** (97—99), 619. (CuZn.)

235. Galt, A., Heat of combination of metals in the formation of alloys. *Phil. Mag.* [5] **49** (1900), 405; *CB.* (1900), I, 896. (CuZn.)

236. Garrison, F. Lynwood, New alloys and their engineering applications. *Journ. Frankl. Instit.* **131** (91), 434, **132** (91), 54, 111; *Monit. scient.* [4] **6** (92), 43, 274; *JB.* (92), 2672. (AlCu, AlFe, CrFe, CuFe, CuMn, FeMn, FeNi, FeW, AlCuZn, CuFeZn.)

237. Gaugain, Note sur la force électromotrice des piles dans lesquelles on emploie des métaux amalgamés. *C. r.* **42** (56), 430; *JB.* (56), 217. (CdHg, HgZn.)

238. Gautier, H., Sur la fusibilité des alliages métalliques. *C. r.* **123** (96), 109; *CB.* (96) II, 532. (AgAl, AlSb, AlSn, NiSn.)

239. Gautier, H., Sur les alliages métalliques. *C. r.* **123** (96), 172; *CB.* (96) II, 533. (AgCd, AgSb, AgSn, AgZn, CuNi.)

240. Gautier, H., Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] 1 (96), 1293; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 93. (AgAl, AgAu, AgCd, AgSb, AgSn, AgZn, AlCu, AlFe, AlSb, AlSn, AlZn, BiCu, BiSb, BiSn, BiZn, CdZn, CuNi, CuPb, CuSb, CuSn, CuZn, NiSn, PbSb, PbSn, SbSn, SbZn, SnZn.)

241. Gautier, H., Sur les alliages du strontium avec le zinc et le cadmium. *C. r.* **133** (1901), 1005; *CB.* (1902) I, 174. (CdSr, HSr, SrZn.)

242. Gautier, H., Préparation et propriétés de l'hydrure de strontium. *C. r.* **134** (1902), 100; *CB.* (1902) I, 397. (HSr.)

243. Gautier, H., Sur les alliages du cadmium avec le baryum et le calcium. *C. r.* **134** (1902), 1054; *CB.* (1902) I, 1349. (BaCd, CaCd.)

244. Gautier, H., Sur les conditions de formation et de stabilité des hydrures et azotures alcalino-terreux. *C. r.* **134** (1902), 1108; *CB.* (1902) II, 13. (BaH, CaH, HSr.)

245. Gay-Lussac und Thénard, Recherches sur la production d'un amalgame par l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, au moyen de la pile voltaïque. *Ann. chim. phys.* [1] **73** (10), 197. ($HgNH_3$.)

245a. Gay-Lussac und Thénard, Recherches physico-chimiques. *(11). (Allgemeines.)

246. Gerardin, De l'action de la pile sur les sels de potasse et de soude et sur les alliages soumis à la fusion ignée. *C. r.* **53** (61), 727; *JB.* (61), 51. (Allgemeines.)

247. Gerosa, G., Sulla resistenza elettrica dei miscugli delle amalgame liquide. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [4] **2** (86) II, 344; *Beibl.* **11**, 268. (HgPb, HgSn, HgZn.)

248. Gerosa, G., Sulla resistenza elettrica dei miscugli delle amalgame liquide e sulle constanti fisiche dei miscugli di liquidi isomeri. *Mem. R. Accad. Lincei Roma* [4] **4** (87), 118. (HgPb, HgSn, HgZn.)

249. Gersdorff, von, Über das Packfong. *Pogg. Ann.* **8** (26), 103. (CuNiZn.)

250. Gibb, A., The elimination of impurities during the process of making „best selected copper". Appendix 1. to third report to the Alloys Research Committee by Roberts-Austen. *Proc. Instit. Mechan. Engin.*

(95), 254; *Engineering* **59** (95), 778. (AgCu, AsCu, AuCu, BiCu, CuNi, CuSb, CuSn, AsCuNi.)

— Gillson, s. Fay.

251. Gladstone, J., On the want of uniformity in the action of copper-zinc-alloys on nitric acid. *Phil. Mag.* [5] **50** (1900), 231; *CB.* (1900) II, 526. (CuZn.)

252. Gladstone, J., und Hibbert, W., On the conduction of alloys and solid sulphides. *Report Brit. Assoc.* (88), 347. (BiCdPbSn.)

253. Gnehm, R., De la détermination du point de fusion de certains alliages, comme ceux de plomb et d'étain. *Monit. scient.* [3] **4** (74), 424; *JB.* (74), 46. (PbSn.)

254. Goldschmidt, H., Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Metallen und Legierungen mittelst Aluminium. *Lieb. Ann.* **301** (98), 19; *CB.* (98) II, 84. (BaPb, CrCu, CrMn, FeTi.)

255. Gore, G., The changes of property of amalgams by repeated fusion. *Phil. Mag.* [5] **30** (90), 228; *JB.* (90), 627. (CdHg.)

256. Gore, G., On changes of voltaic energy of alloys during fusion. *Phil. Mag.* [5] **32** (91), 27; *JB.* (91), 288. (CdHg, HgSn, HgZn, BiPbSn, BiCdPbSn, BiHgPbSn.)

— Goutal, s. Carnot.

257. Gouy, Note sur quelques amalgames liquides saturés. *Journ. de phys.* [3] **4** (95), 320; *Beibl.* **19**, 754. (AgHg, AuHg, BiHg, CdHg, CuHg, FeHg, HgPb, HgSn, HgZn, BiHgPbSn.)

258. Graham, Über die Absorption und dialytische Scheidung der Gase durch colloidale Scheidewände. 2. Teil. Wirkung metallischer Scheidewände bei Rotglühhitze. *Lieb. Ann. Supplem.* **5** (66), 33; *Phil. Mag.* [4] **32**, 401, 503; *C. r.* **63**, 471; *JB.* (66), 47. (AgH, AuH, CuH, FeH, HPd, HPt, HSb, AgHPd, HIrOs.)

259. Graham, Über die Einschliessung des Wasserstoffgases durch Metalle. *Lieb. Ann. Supplem.* **6** (68), 284; *Proc. Roy. Soc. Lond.* **16**, 422; *C. r.* **66**, 1014; *JB.* (68), 137. (FeH, HPd, HPt.)

260. Graham, Über das Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium. *Lieb. Ann.* **150** (69), 353; *Proc. Roy. Soc. Lond.* **17**, 212; *C. r.* **68**, 101; *JB.* (68), 141. (HPd.)

261. Graham, Neue Beobachtungen über das Hydrogenium. *Pogg. Ann.* **138** (69), 49; *Proc. Roy. Soc. Lond.* **17**, 500; *C. r.* **68**, 1511; *JB.* (68), 143. (AgHPd, AuHPd, CdCuH, HNiPd, HPdPt.)

262. Granger, A., und Didier, G., Sur un arséniure de nickel. *C. r.* **130** (1900), 914; *Bull. Soc. Chim.* [3] **23**, 506; *CB.* (1900) I, 1012. (AsNi.)

263. Greene, W., und Wahl, W., Alloys of sodium and lead. *Journ. Frankl. Instit.* **130** (90), 483; *Chem. News* **62**, 314; *JB.* (90), 2653. (NaPb.)

— Gregor, Mac, s. Mac Gregor.

264. Gressmann, G., The electrical resistance of lead amalgams at low temperatures. **Physic. Review* **9** (99), 20; *Physik. Zeitschr.* **1** (1900), 345; *Beibl.* **24**, 1211. (HgPb.)

265. Grimaldi, G., Sulla resistenza elettrica delle amalgame di sodio e di potassio. *Mem. R. Accad. Lincei Roma* [4], **4** (87), 46; *Nuovo Cim.* [3] **23** (88), 11; *Beibl.* **12**, 60; *Z. physik. Ch.* **2** (88), 446. (HgK, HgNa.)

266. Grove, W., On some electro-nitrogurets. *Phil. Mag.* [3] **19** (41), 97; *Pogg. Ann.* **53** (41), 363; *Berzel.* (43), 96. ($HgNH_3$.)

— Grützner, s. Poleck.

267. Guettier, A., Praktische Untersuchungen über technische Metalllegierungen. *Dingl. Polyt. Journ.* **114** (49), 128, 196, 279; **Monit. industriel* (48), No. 1254—1268; *JB.* (48), 634. (CuPb, CuSn, CuZn, PbSn, PbZn, SnZn, CuSnZn, PbSnZn, CuPbSnZn.)

268. Guettier, A., Guide pratique des alliages métalliques. **Paris* (65). (Allgemeines.)

269. Guettier, A., De la fonderie telle qu'elle existe aujourd'hui en France, et de ses applications à l'industrie. **Nouv. édit., Paris* (82). (Allgemeines.)

270. Guillaume, Ch., L'équilibre chimique dans les solides et les aciers au nickel. *Revue gén. d. sciences pures et appliquées* **2** (91), 282. (FeNi.)

271. Guillaume, Ch., Sur la dilatation des aciers au nickel. *C. r.* **124** (97), 176. (FeNi.)

272. Guillaume, Ch., Recherches sur les aciers au nickel. Propriétés métrologiques. *C. r.* **124** (97), 754. (FeNi.)

273. Guillaume, Ch., Recherches sur les aciers au nickel. Propriétés magnétiques et déformations permanentes. *C. r.* **124** (97), 1515. (FeNi.)

274. Guillaume, Ch., Recherches sur les aciers au nickel. Dilatations aux températures élevées; résistance électrique. *C. r.* **125** (97), 235. (FeNi.)

275. Guillaume, Ch., Recherches sur les aciers au nickel. Variations de volumes des alliages irréversibles. *C. r.* **126** (98), 738. (FeNi.)

276. Guillaume, Ch., Recherches sur les aciers au nickel. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **3** (98), 260; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 459; *Deutsche Mechan.-Ztg.* (98), 122, 129, 137. (FeNi, CrFeNi.)

277. Guillaume, Ch., Recherches sur le nickel et ses alliages. *Arch. phys. nat. Genève* [4] **5** (98), 255, 305; *Beibl.* **23**, 42. (CuNi, FeNi.)

278. Guillaume, Ch., Sur les variations temporaires et résiduelles des aciers au nickel réversibles. *C. r.* **129** (99) 155. (FeNi.)

279. Guillaume, Ch., Remarques sur les aciers au nickel. *Journ. de phys.* [3] **8** (99), 94; *Beibl.* **23**, 836. (FeNi.)

280. Guillaume, Ch., Nouvelles recherches sur la dilatation des aciers au nickel. *C. r.* **136** (1903), 303; *CB.* (1903) I, 613. (FeNi.)

281. Guillaume, Ch., Changements passagers et permanents des aciers au nickel. *C. r.* **136** (1903), 356; *CB.* (1903) I, 613. (FeNi.)

282. Guillemin, G., Analyse micrographique des alliages. *C. r.* **115** (92), 232; *JB.* (92), 2672. (Allgemeines.)

283. Guillet, L., Sur les alliages d'aluminium. Combinaisons de l'aluminium et du tungstène. *C. r.* **132** (1901), 1112; *CB.* (1901) I, 1306. (AlW.)

284. Guillet, L., Sur les alliages d'aluminium. Combinaisons de l'aluminium et du molybdène. *C. r.* **132** (1901), 1322; *CB.* (1901) II, 89. (AlMo.)

285. Guillet, L., Étude des alliages d'aluminium et de molybdène. *C. r.* **133** (1901), 291; *CB.* (1901) II, 617. (AlMo.)

286. Guillet, L., Contribution à l'étude des alliages cuivre-aluminium. *C. r.* **133** (1901), 684; *CB.* (1901) II, 1223. (AlCu.)

287. Guillet, L., Contribution à l'étude des alliages étain-aluminium. *C. r.* **133** (1901), 935; *CB.* (1902) I, 174. (AlSn.)

288. Guillet, L., Contribution à l'étude des alliages aluminium-fer et aluminium-manganèse. *C. r.* **134** (1902), 236; *CB.* (1902) I, 522. (AlFe, AlMn.)

289. Guillet, L., La constitution des alliages. *Génie civil* **41** (1902), 139, 156, 169, 188. (Allgemeines, AgAl, AlCo, AlCr, AlCu, AlFe, AlMn, AlMo, AlNi, AlSb, AlSn, AlU, AlW.)

290. Guillet, L., Les alliages d'aluminium. *Génie civil* **41** (1902), 363, 377, 393. (AgAl, AlCo, AlCr, AlCu, AlFe, AlMg, AlMn, AlMo, AlNi, AlSb, AlSn, AlTi, AlW, AlU, AlCuZn.)

291. Guldberg, C., Lovene for smeltepunktet ved Legeringer, Blandinger of fede syrer og Blandinger af salte. *Vidensk. Selskab. Forhandl. Christiania* (60) 11; *Jahresb. f. Fortschr. d. Phys.* **16**, 352. (Allgemeines.)

292. Guntz, Sur un hydrure de lithium. *C. r.* **122** (96), 244; *CB.* (96) I, 640. (HLi.)

293. Guntz, Sur les propriétés des métaux retirés de leurs amalgames. *C. r.* **122** (96), 465; *CB.* (96) I, 795. (HgMn.)

294. Guntz, Sur la chaleur de formation de l'hydrure de lithium. *C. r.* **123** (96), 694; *CB.* (96) II, 1083. (HLi.)

295. Guntz, Sur l'hydrure de baryum. *C. r.* **132** (1901), 963; *CB.* (1901) I, 1139. (BaH.)

296. Guntz, Sur le strontium métallique et son hydrure. *C. r.* **133** (1901), 1209; *CB.* (1902) I, 247. (HSr.)

297. Guntz, Action de l'hydrogène sur l'amalgame de strontium. *C. r.* **134** (1902), 838; *CB.* (1902) I, 1151. (HSr.)

298. Guntz und Férée, Analyse des amalgames de baryum et de lithium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **15** (96), 834. (BaHg, HgLi.)

299. Guntz und Férée, Sur les cristaux d'amalgame de strontium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **17** (97), 390. (HgSr.)

300. Guntz und Férée, Sur les amalgames de sodium et de potassium. *C. r.* **131** (1900), 182; *CB.* (1900) II, 520. (HgK, HgNa.)

301. Gutbier, A., Über die Verbindungen des Tellurs mit Wismuth und die quantitative Trennung beider Elemente. *Z. anorg. Ch.* **31** (1902), 331; *CB.* (1902) II, 420. (BiTe.)

302. Guthrie, F., On certain molecular constants. *Phil. Mag.* [5] **16** (83), 321; *JB.* (83), 11. (HgK, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

303. Guthrie, F., On Eutexia. *Phil. Mag.* [5] **17** (84), 462; *JB.* (84), 134. (BiCd, BiPb, BiSn, BiZn, BiCdPbSn.)

304. Guthrie, F., Recent researches on eutectic alloys. *Chem. News* **49** (84), 242; *JB.* (84) 1696. (BiCdPbSn.)

H.

305. Haas, R., Der specifische Leitungswiderstand und der Temperaturcoefficient der Kupfer-Zinklegierungen. *Wied. Ann.* **52** (94), 673. (CuZn.)

306. Haas, R., Der specifische Leitungswiderstand und der Temperaturcoefficient der Kupfer-Zinklegierungen. *Elektrotechn. Zeitschr.* **16** (95), 272; *Beibl.* **19**, 898. (CuZn.)

307. Haber, F., Über galvanisch gefälltes Eisen. *Z. f. Elektroch.* **4** (97—98), 410; *CB.* (98) I, 958. (FeH.)

308. Haber, F., Über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung; zugleich ein Nachtrag zu der Mitteilung über Kathodenauflockerung und Zerstäubung. *Z. f. Elektroch.* **8** (1902), 541; *CB.* (1902) II, 681. (Allgemeines, NaPb, NaSn.)

309. Haber, F., Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksiber gelöster Metalle. *Z. physik. Ch.* **41**

(1902), 399; *CB.* (1902) II, 725. (Allgemeines, CdHg, CuHg, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

310. HABER, F., The phenomenon of the formation of metallic dust from cathodes. *Trans. Amer. Electroch. Soc.* **2** (1902), 189. (HgK, HgNa, KPb, KSn, NaPb, NaSn.)

— HABER. s. BREDIG.

311. HABER, F., und SACK, M., Kathodenauflockerung und Kathodenzerstäubung als Folge der Bildung von Alkalilegierungen des Kathodenmaterials. *Z. f. Elektroch.* **8** (1902), 245; *CB.* (1902) I, 1388. (HgNa, NaPb, NaPt, NaSn, NaZn.)

312. HADFIELD, R., Alloys of iron and chromium. *Engineering* **54** (92), 399, 433, 465, 495; *Monit. scient.* [4] **7** (93), 281, 643; *JB.* (93), 546. (CrFe.)

— HADFIELD, s. BARRETT, BROWN und HADFIELD.

313. HAGEN, E., Über die Wärmeausdehnung des Natriums, des Kaliums und deren Legierung im festen und im geschmolzenen Zustande. *Wied. Ann.* **19** (83), 436; *JB.* (83), 124. (KNa.)

314. HALL, E., On the rotation of the equipotential lines of an electric current by magnetic action. *Phil. Mag.* [5] **19** (85), 419. (CuZn.)

315. HALLOCK, W., Eine neue Methode, Legierungen zu bilden. *Chem. News* **63**. (91), 17; *Z. physik. Ch.* **2** (88), 378; *JB.* (91), 31. (KNa, PbSn, BiCdPbSn.)

316. HAMILTON, L., und SMITH, E., Alloys made in the electric furnace. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **23** (1901), 151; *Beibl.* **25**, 495. (CrCu, CuMo, CuTi, AlCuW, CoFeTa, CrFeTi, CuFeW, FeTiW, CoFeTaTi.)

317. HAMPE, W., Beiträge zu der Metallurgie des Kupfers. *Z. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preufs. Staate* **21** (73), 218; **22** (74), 93; **24** (76), 6. (AsCu, BiCu, CuPb, CuSb, CuSn.)

318. HAMPE, W., Der Einflufs des Arsens, Antimons und Siliciums auf Dehnbarkeit, absolute Festigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers. *Chemiker-Ztg.* **16** (92), 726; *JB.* (92), 2665. (AsCu, CuSb.)

319. HARRIS, W., On the relative powers of various metallic substances as conductors of electricity. *Phil. Trans.* **117** (27), 18; *Pogg. Ann.* **12** (28), 279; *Berzel.* (30), 12. (AgAu, AgCu, AuCu, CuSn, CuZn, PbSn, SnZn.)

320. HARRISON, G., Composition of mirror amalgam. *Amer. Chem. Journ.* **8** (86), 430; *JB.* (86), 469. (HgSn.)

321. HATCHETT, C., Experiments and observations on the various alloys, on the specific gravity, and on the comparative wear of gold. *Phil. Trans.* **93** (03), 43; *Gehlens Neues Allgem. Journ. d. Chemie* **4**

(05), 50. (AgAu, AsAu, AuBi, AuCo, AuCu, AuFe, AuMn, AuNi, AuPb, AuPt, AuSb, AuSn, AuZn, AgAuCu, AuBiCu, AuCoCu, AuCuFe, AuCuNi, AuCuPb, AuCuPt, AuCuSb, AuCuSn, AuCuZn.)

322. Hauer, C. von, Über die leicht schmelzbaren Cadmiumlegierungen. *Journ. prakt. Ch.* **94** (65), 436; *JB.* (65), 235. (BiCdPb, BiCdSn, BiCdPbSn.)

— Hautefeuille, s. Troost.

323. Headden, W., A study of the formation of the alloys of tin and iron with descriptions of some new alloys. *Sill. Amer. Journ. of Science* [3] **44** (92), 464; *JB.* (92), 2673. (FeSn.)

324. Headden, W., Some products found in the hearth of an old furnace upon the dismantling of the trethellan tin works, Truro, Cornwall. *Sill. Amer. Journ. of Science* [4] **5** (98), 93; *CB.* (98) I, 602. (AsSn.)

— Henning, s. Holborn.

325. Henrici, Untersuchungen über einige anomale und normale galvanische Erscheinungen. IV. Über das anomale galvanische Verhalten einiger Amalgame. *Pogg. Ann.* **58** (43), 376. (HgPb, HgSn, HgZn.)

326. Henry, Durchdringung des Bleis vom Quecksilber. *Pogg. Ann.* **52** (41), 187. (HgPb.)

327. Henry, T., On a new compound of gold and mercury. *Phil. Mag.* [4] **9** (55), 458; *Dingl. Polyt. Journ.* **136**, 455; *JB.* (55), 419. (AuHg.)

328. Herschkowitsch, M., Beitrag zur Kenntnis der Metalllegierungen. *Z. physik. Ch.* **27** (98), 123; *CB.* (98) II, 849. (AgAu, AgCu, AgSn, AgZn, AlSn, BiCd, BiSb, BiZn, CdPb, CdSn, CuSb, CuSn, CuZn, SbZn, SnZn.)

329. Heycock, C., Legierungen und die Theorie der Lösungen. **Proc. Roy. Instit. of Great Brit.* (97), 2. April (englisch); *Beibl.* **22**, 291. (Allgemeines.)

330. Heycock, C., und Neville, F., On the molecular weights of the metals; an application of Raoult's method to alloys. *Report Brit. Assoc.* (89), 534; *Beibl.* **14**, 349. (K-, Na-, Sn-Legierungen.)

331. Heycock, C., und Neville, F., The application of Raoult's depression of melting-point method to alloys. *Proc. Chem. Soc.* **5** (89), 41; *Chem. News* **59**, 175; *CB.* (89) I, 666. (AgSn, AlSn, CdSn, CuSn, HgSn, PbSn, SbSn, SnZn.)

332. Heycock, C., und Neville, F., The lowering of the freezing point of sodium by the addition of other metals. *Journ. Chem. Soc.* **55** (89), 666; *CB.* (89) II, 1042. (AgNa, AgSn, AlSn, AuK, AuNa, AuSn,

BiSn, CdNa, CdSn, CuSn, HgNa, HgSn, InNa, KNa, KTl, LiNa, NaPb, NaSn, NaTl, NaZn, PbSn, SbSn, SnTl, SnZn, HgNaTl.)

333. Heycock, C., und Neville, F., The molecular weights of metals when in solution. *Journ. Chem. Soc.* **57** (90), 376, 656; *CB.* (90) I, 894; (90) II, 330. (AgSn, AlSn, AuSn, BiSn, CaSn, CdSn, CuSn, HgSn, InSn, KSn, MgSn, NaSn, NiSn, PbSn, PdSn, SbSn, SnTl, SnZn.)

334. Heycock, C., und Neville, F., The molecular condition of metals when alloyed with each other. *Proc. Chem. Soc.* **6** (90), 158; *Chem. News* **62**, 280; *CB.* (91) I, 129. (AgBi, AgCd, AgPb, AsBi, AsCd, AsPb, AuBi, AuCd, AuPb, BiCd, BiCu, BiHg, BiNa, BiPb, BiPd, BiPt, BiSb, BiSn, BiTl, BiZn, CdCu, CdHg, CdK, CdNa, CdPb, CdPd, CdPt, CdSb, CdSn, CdTl, CdZn, CuPb, HgPb, MgPb, NaPb, PbPd, PbPt, PbSb, PbSn, PbZn.)

335. Heycock, C., und Neville, F., On the freezing points of triple alloys of gold, cadmium, and tin. *Journ. Chem. Soc.* **59** (91), 936; *CB.* (92) I, 153. (AuCd, AuCdSn.)

336. Heycock, C., und Neville, F., On the lowering of the freezing points of cadmium, bismuth, and lead, when alloyed with other metals. *Journ. Chem. Soc.* **61** (92), 888; *CB.* (92) II, 1061. (AgBi, AgCd, AgPb, AlBi, AlPb, AsBi, AsCd, AsPb, AuBi, AuCd, AuPb, BiCd, BiCu, BiHg, BiMg, BiNa, BiPb, BiPd, BiPt, BiSb, BiSn, BiTl, BiZn, CdCu, CdHg, CdNa, CdPb, CdPd, CdPt, CdSb, CdSn, CdTl, CdZn, CuPb, HgPb, MgPb, NaPb, PbPd, PbPt, PbSb, PbSn, PbTl, PbZn.)

337. Heycock, C., und Neville, F., Isolation of a compound of gold and cadmium. *Journ. Chem. Soc.* **61** (92), 914; *CB.* (92) II, 1063. (AuCd.)

338. Heycock, C., und Neville, F., Freezing points of alloys in which the solvent is thallium. *Journ. Chem. Soc.* **65** (94), 31; *CB.* (94) I, 266. (AgTl, AuTl, BiTl, PbTl, PtTl.)

339. Heycock, C., und Neville, F., The freezing point of triple alloys. *Journ. Chem. Soc.* **65** (94), 65; *CB.* (94) I, 410. (AgCd, AuCd, AgBiCd, AgCdPb, AgCdSn, AgCdTl, AlAuSn, AuBiCd, AuCdPb, AuCdTl.)

340. Heycock, C., und Neville, F., Complete freezing-point curves of binary alloys containing silver or copper, together with another metal. *Phil. Trans.* **189** A (97), 25. (AgAl, AgAu, AgBi, AgCu, AgPb, AgPt, AgSb, AgSn, AgTl, AlCu, AuCu, BiCu, CuFe, CuNi, CuPb, CuSn.)

341. Heycock, C., und Neville, F., The freezing points of alloys containing zinc and another metal. *Journ. Chem. Soc.* **71** (97), 383; *CB.* (97) I, 786. (AgZn, AlZn, AuZn, BiZn, CdZn, CuZn, MgZn, NiZn, PbZn, PtZn, SbZn, SnZn, TlZn.)

342. Heycock, C., und Neville, F., X-Ray photographs of solid alloys. *Proc. Chem. Soc.* **13** (97), 105; *CB.* (97), II, 9. (AuNa.)

343. Heycock, C., und Neville, F., Röntgen photographs of metallic alloys. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **9** (95—98), 417. (AlAu, AlCu, AuNa.)

344. Heycock, C., und Neville, F., Röntgen ray photography applied to alloys. *Journ. Chem. Soc.* **73** (98), 714; *CB.* (99) I, 247. (AgAl, AlAu, AlCu, AlNi, AlPt, AlSb, AuNa.)

345. Heycock, C., und Neville, F., Gold-aluminium alloys. *Phil. Trans.* **194** A (1900), 201; *CB.* (1900) I, 166. (AlAu.)

346. Heycock, C., und Neville, F., On the results of chilling copper-tin alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **68** (1901), 171; *CB.* (1901) II, 12. (CuSn.)

347. Heycock, C., und Neville, F., On the constitution of copper-tin alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **69** (1902), 320. (CuSn.)

348. Heyn, E., Überblick über den gegenwärtigen Stand der Metallographie. *Z. Ver. deutsch. Ingen.* **44** (1900), 137, 175. (Allgemeines, CuFe, CuSn, CuZn, PbSb.)

— Hibbert, s. Gladstone.

349. Hicks, W., The permeability of iron alloys. *Nature* **65** (1902), 558; *Beibl.* **26**, 806. (AlFe, AsFe.)

350. Hiorns, A., Mixed metals or metallic alloys. **London, Mac Millan & Co.* (90). (Allgemeines.)

351. Hirzel, ... **Programm der Steinhaus'schen Handelslehranstalt, Leipzig* (58); **Z. f. Pharmacie* (58), 145, 177; *JB.* (58), 137. (AgAl, AlCu, AlSn, AlZn.)

352. Hockin, C., und Taylor, H., On the electro-motive force of mercury alloys. *Journ. Soc. Telegraph Engin.* **8** (79), 282; *Beibl.* **3**, 751. (AgHg, AuHg, CdHg, CuHg, CuSn, FeHg, HgK, HgNa, HgPb, HgPt, HgSn, HgZn, AgAuHg, AgCuHg, AgHgZn, CdCuHg, CuHgPb, CuHgZn, FeHgSn, HgPtSn, HgPbZn.)

353. Hodgkinson, Waring und Desborough, Some experiments to obtain, if possible, definite alloys of platinum and palladium with cadmium, zinc and magnesium. *Report Brit. Assoc.* (99), 714; *Chem. News* **80** (99), 185; *CB.* (99) II, 1046. (CdPt, MgPt, PtZn.)

354. Hoeveler, H., Die graue Modifikation des Zinns. *Chemiker-Ztg.* **16** (92), 1339; *JB.* (92), 808. (AlCuPbSbSn.)

355. Hoeveler, H., Legierungen aus Aluminium und Antimon. *Chemiker-Ztg.* **17** (93), 1000; *JB.* (93), 521. (AlSb.)

356. Hogg, T., Note on some alloys of iron, aluminium, and manganese. *Chem. News* **66** (92), 140; *JB.* (92), 2673. (AlFeMn.)

357. Hogg, T., On the influence of aluminium upon the carbon in ferro-carbon alloys, and the specific gravity of pure ferro-aluminium. *Journ. Soc. Chem. Industry* **12** (93), 239; *JB.* (93), 545. (AlFe.)

358. Hoitsema, C., Palladium und Wasserstoff. *Z. physik. Ch.* **17** (95), 1; *CB.* (95) II, 154. (HPd.)

359. Holborn, L., und Henning, F., Über die Zerstäubung und die Rekrystallisation der Platinmetalle. *Sitzungsber. d. Kön. Preuss. Akad. d. Wiss. Berlin* (1902), 936; *CB.* (1902) II, 840. (IrPt, IrRu, PtRh.)

— Holzmann, s. Matthiessen.

360. Hopkinson, J., Magnetic properties of alloys of nickel and iron. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **47** (89), 23; *JB.* (89), 308. (FeNi.)

361. Hopkinson, J., Physical properties of nickel steel. *Proc. Roy. Soc. Lond.* 47 (90), 138; *JB.* (90), 2644. (FeNi.)

362. Hopkinson, J., Magnetic properties of alloys of nickel and iron. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **48** (90), 1; *JB.* (90), 374. (FeNi.)

363. Hopkinson, J., Note of the density of alloys of nickel and iron. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **50** (91), 121; *JB.* (91), 2609. (FeNi.)

364. Horsford, The permeability of metals to mercury. *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **13** (52), 305; *JB.* (52), 413. (AgHg AuHg, CdHg, CuHg, FeHg, HgPb, HgPd, HgPt, HgSn, HgZn, CuHgZn.)

365. Houllevigue, L., Sur les propriétés irréversibles des ferronickels. *Journ. de phys.* [3] **8** (99), 89; *Beibl.* **23**, 836. (FeNi.)

366. Hünefeld, Über eine krystallinische Legierung aus Quecksilber und Silber. *Schweigg. Journ.* **61** (31), 125; *Berzel.* (33), 112. (AgHg.)

367. Hugot, C., Action du sodammonium sur l'arsénic. *C. r.* **127** (98), 553; *CB.* (98) II, 1115. (AsNa.)

368. Hugot, C., Action du sodammonium et du potassammonium sur le sélénium. *C. r.* **129** (99), 299; *CB.* (99) II, 515. (KSe, NaSe.)

369. Hugot, C., Action du sodammonium et du potassammonium sur le tellure et le soufre. *C. r.* **129** (99), 388; *CB.* (99) II, 580. (KTe, NaTe.)

370. Hugot, C., Action du potassammonium sur l'arsénic. *C. r.* **129** (99), 603; *CB.* (99) II, 985. (AsK.)

371. Humphreys, W., Solution and diffusion of certain metals in mercury. *Journ. Chem. Soc.* **69** (96), 243; *JB.* (96), 23. (AgHg, BiHg, CuHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

372. Humphreys, W., Solution and diffusion of certain metals and alloys in mercury. (Second paper.) *Journ. Chem. Soc.* **69** (96), 1679; *JB.* (97), 76. (AlHg, CdHg, CuHg, HgMg, HgSb, HgTl, CdHgPb, CdHgZn, CuHgSn, CuHgZn, HgPbSn.)

373. Hutchins, C., Thermo-electric heights of antimony and bismuth alloys. *Sill. Amer. Journ. of Science* [3] **48** (94), 226; *Beibl.* **19**, 907. (BiSe, BiSb.)

I.

374. Iggena, H., Beiträge zur Kenntnis der Amalgame der alkalischen Erden, des Zinks und des Cadmiums. *Dissert. Göttingen* (99); verkürzt: s. Kerp, Böttger, Winter und Iggena. (BaHg, CaHg, CdHg, CuHg, HgMg, HgSr, HgZn.)

— Ivor, Mac, s. Mac Ivor.

J.

375. Jaeger, W., Das elektromotorische Verhalten von Cadmiumamalgamen verschiedener Zusammensetzung. *Wied. Ann.* **65** (98), 106; *CB.* (98) II, 3. (CdHg.)

376. Jaeger, W., Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn H. C. Bijl über Cadmiumamalgame. *Z. physik. Ch.* **42** (1903), 632; *CB.* (1903) I, 683. (CdHg.)

— Jefferson, s. Arnold.

377. Jehn, C., Oxydation von Aluminium. *Ber.* **11** (78), 360; *JB.* (78), 245. (AlHg.)

378. Jenkins, H., Note on the electrolysis of alloys. *Chem. News* **64** (91), 157; *JB.* (91), 301. (Allgemeines.)

379. Joannis, Sur les alliages du potassium et du sodium. *Ann. chim. phys.* [6] **12** (87), 358; *JB.* (87), 235. (KNa.)

380. Joannis, Combinaisons du potassium et du sodium avec le gaz ammoniac. *C. r.* **109** (89), 900; *JB.* (89), 447. (KNH_3, $NaNH_3$.)

381. Joannis, Chaleur de formation du potassammonium et du sodammonium. *C. r.* **109** (89), 965; *JB.* (89), 241. (KNH_3, $NaNH_3$.)

382. Joannis, Sur les combinaisons des métaux alcalins avec l'ammoniaque. *C. r.* **110** (90), 238; *JB.* (90), 528. ($NaNH_3$.)

383. Joannis, Action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métaux. *C. r.* **113** (91), 795; *JB.* (91), 480. (HgK, HgNa, $NaNH_3Pb$.)

384. Joannis, Sur quelques alliages bien définis de sodium. *C. r.* **114** (92), 585; *JB.* (92), 662. (BiNa, KPb, NaPb, NaSb.)

385. JOANNIS, Sur les poids moléculaires du sodammonium et du potassammonium. *C. r.* **115** (92), 820; *JB.* (92), 139. (KNH_3, $NaNH_3$.)

386. JOHNSON, G. S., On the occlusion of hydrogen by copper. *Chem. News* **37** (78), 271; *Beibl.* **3**, 321. (CuH.)

387. JOHNSON, G. S., The behaviour of the liquid alloy of sodium and potassium in contact with dry oxygen gas. *Chem. News* **69** (94), 20; *JB.* (94), 298. (KNa.)

— JOHNSON, R., s. CALVERT.

— JOHNSON, R., s. CALVERT, JOHNSON und LOWE.

388. JOULE, J., On some amalgams. *Report Brit. Assoc.* (50) II, 55; *L'Institut* **18** (50) I, 327; *JB.* (50), 333. (AgHg, CuHg, FeHg, HgPb, HgPt, HgSn, HgZn.)

389. JOULE, J., On some thermo-dynamic properties of solids. *Phil. Trans.* **149** (59), 91; *JB.* (65), 109. (BiSb, CuFe.)

390. JOULE, J., On some amalgams. *Journ. Chem. Soc.* **16** (63), 378; *JB.* (63), 280. (AgHg, CuHg, FeHg, HHg, HgPb, HgPt, HgSn, HgZn.)

391. JÜPTNER, H. VON, Beiträge zur Anwendung der Lösungstheorie auf Metalllegierungen. *Stahl und Eisen* **19** (99), 23; *CB.* (99) I, 403. (AgAu, AgCu, AlCu, AuPt, BiSn, CuSb, CuZn, PbSn, SnZn.)

392. JUSSIEU, F. DE, Étude sur les alliages de plomb et d'antimoine, et particulièrement sur les liquations et les sursaturations qu'ils présentent. *C. r.* **88** (79), 1321; *Ann. chim. phys.* [5] **18**, 138; *JB.* (79), 287. (PbSb.)

K.

393. KALISCHER, S., Über die Molekularstruktur der Metalle. *Ber.* **15** (82), 702; *JB.* (82), 262. (CuSn, CuZn, CuNiZn, CuSnZn.)

394. KALLIR, J., Zur Desaggregation von Legierungen. *Chemiker-Ztg.* **16** (92) 1378. (PbSb.)

395. KAMENSKY, G., Note on the induction balance effect, and the densities of alloys of copper and antimony. **Proc. Phys. Soc. Lond.* **6**, 53; *Chem. News* **47** (83), 304; *Beibl.* **8**, 393. (CuSb, CuSn.)

396. KAMENSKY, G., Note on the electric conductivity and other properties of the copper-antimony alloys. *Phil. Mag.* [5] **17** (84), 270; *JB.* (84), 249. (CuSb.)

397. KAPP, A., Über vollständige Gefrierpunktscurven binärer Metalllegierungen. *Dissert. Königsberg* (1901); *Drudes Ann.* **6** (1901), 754. (BiCd, BiPb, BiSn, CdPb, CdSn, PbSn.)

398. KARMARSCH, K., Über das specifische Gewicht der Silberlegierungen, die hydrostatische Silberprobe und die Abnützung des Münzsilbers durch den Umlauf. *Journ. prakt. Ch.* **43** (48), 193; *Dingl. Polyt. Journ.* **108** (48), 278. (AgCu.)

399. KARMARSCH, K., Über die Methode, den Feingehalt des mit Kupfer legierten Silbers durch das specifische Gewicht zu bestimmen. *Dingl. Polyt. Journ.* **224** (77), 565; *JB.* (77), 1124. (AgCu.)

400. KARMARSCH, K., Untersuchungen über die Gesetzmäſsigkeit der Volumänderungen bei Metalllegierungen und Mischungen von Flüssigkeiten. *Dingl. Polyt. Journ.* **226** (77), 329; *JB.* (77), 46. (AgCu, PbSn.)

401. KARSTEN, C., Über Kupfer-Zinnlegierungen und deren Verhalten beim Glühen. *Schweigg. Journ.* **65** (32), 387. (CuSn.)

402. KARSTEN, C., Über Metalllegierungen, besonders über die Legierungen aus Kupfer und Zink. *Pogg. Ann.* **46** (39), 160; *Dingl. Polyt. Journ.* **72** (39), 128. (CuZn.)

403. KASANZEFF, Recherches sur les differents alliages d'or et de mercure. *Bull. Soc. Chim.* [2] **30** (78), 20; *Ber.* **11** (78), 1255; *JB.* (78), 308. (AuHg.)

404. KASTNER, Ammonium-Amalgam. *Kastner's Archiv* **19** (30), 432. ($HgNH_3$.)

— KAUFMANN, s. WISLICENUS.

405. KAYSER, C., Über Wismuthsilber. *Ber.* **2** (69), 309; *JB.* (69), 291. (AgBi.)

406. KERN, S., On chrome-iron alloy. *Chem. News* **32** (75), 186; *JB.* (75), 211. (CrFe.)

407. KERN, S., On the radical ammonium. *Chem. News* **32** (75), 152; *JB.* (75), 170. ($CuNH_3$.)

408. KERN, S., On Chromeisen, and on some other alloys. *Chem. News* **32** (75), 265; *JB.* (75), 211. (CrFe, FePbSn.)

409. KERP, W., Zur Kenntnis der Amalgame. *Z. anorg. Ch.* **17** (98), 284; *CB.* (98) II, 533. (BaHg, HgK, HgNa, HgSr.)

410. KERP, W., BÖTTGER, W., WINTER, H., und IGGENA, H., Zur Kenntnis der Amalgame. II. Abhandlung. *Z. anorg. Ch.* **25** (1900), 1; *CB.* (1900) II, 710. (BaHg, CdHg, HgK, HgLi, HgMg, HgNa, HgRb, HgSr, HgZn.)

411. KIEWIT, J., Über die Biegungselasticität von reinem Zink, Kupfer und Zinn und ihren Legierungen. *Wied. Ann.* **29** (86), 617. (CuSn, CuZn.)

412. KLAUDY, J., Über das Magnalium. *Oesterr. Chemiker-Ztg.* **2** (99), 636 *CB.* (1900) I, 245. (AlMg.)

413. KLAUER, Über verschiedene Amalgame. *Lieb. Ann.* **10** (34), 89; *Berzel.* (36), 136. (BaHg, CaHg, FeHg, HgMg.)

414. KNAB, LOUIS, Traité des alliages et des dépôts métalliques. *Steinheil (92). (Allgemeines?)

415. KNAFFL, L., Über das Goldamalgam. *Dingl. Polyt. Journ.* **168** (63), 282; *JB.* (63), 288. (AuHg.)

416. KNAPP, F., Zinnbleilegierungen in Haushalt und Verkehr. *Dingl. Polyt. Journ.* **220** (76), 446; *JB.* (76), 218. (PbSn.)

417. KNÖRTZER, M., Sur les alliages. *Bull. Soc. Chim.* [3] **9** (93), 731; *JB.* (93), 408. (BiCu.)

418. KNOTT, C., The electrical resistance of hydrogenised palladium. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **12** (82—84), 181; *Beibl.* **8**, 394. (HPd.)

419. KNOTT, C., On the electrical properties of hydrogenised palladium. *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **33** (88), 171; *JB.* (88), 373. (HPd.,

420. KNOTT, C., und MAC GREGOR, J., On the thermo-electric properties of charcoal and certain alloys, with a supplementary thermo-electric diagram. *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **28** (79), 321; *Beibl.* **3**, 436. (AgPd, AgPt, AuFe, IrPt, MgTl.)

— KNOTT, s. MAC GREGOR.

421. KONOWALOFF, D., Über das Amalgam des Aluminiums. **Russ. Z. f. Pharmacie* **35** (96), 328 (russisch); *CB.* (96) II, 338. (AlHg.)

422. KOORT, W., Legierungen. *Dingl. Polyt. Journ.* **270** (88), 166, 211; *JB.* (88), 2653. (Allgemeines, AgAl, AlCu, AlFe, CrFe, CuSb, CuSn, FeNi, FeW.)

423. KOPP, Ungleiche Mischung von Metalllegierungen in geschmolzenem Zustand. *Lieb. Ann.* **40** (41), 184. (PbSn.)

424. KOPP, Dichtigkeit des Cadmiumamalgams. *Lieb. Ann.* **40** (41), 186. (CdHg.)

425. KOPP, Über die Volumänderung einiger Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen. *Lieb. Ann.* **93** (55), 219; *JB.* (55), 45. (BiPbSn.)

426. KOPP, Untersuchungen über die specifische Wärme der starren Körper. *Lieb. Ann. Supplem.* **3** (64), 289; *JB.* (64), 37. (AsCo, BiSn, PbSb, PbSn, BiSbSn, BiSbSnZn.)

427. KOSMANN, B., Über die Corrosion von Fluſs- und Schweiſseisen und über den Zerfall von Legierungen. *Stahl und Eisen* **13** (93), 149, 203. (Allgemeines.)

428. KOSMANN, B., Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und den Zerfall der Metalle. *Stahl und Eisen* **13** (93), 507, 600; *JB.* (93), 408. (Allgemeines, FeMn, AlCuPbSbSn.)

429. KOSMANN, B., Über die Änderung der Volumdichte der Legierungen. *Berg- und Hüttenm. Ztg.* **54** (95), 51; *CB.* (95) I, 949. (Allgemeines, PbSn.)

430. KRAKAU, A., Über die Leitfähigkeit des Wasserstoffpalladiums. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **24** (92) I, 627 (russisch); *Beibl.* **17** (93), 663. (HPd.)

431. KRAKAU, A., Über die elektrische Leitungsfähigkeit des Palladiumwasserstoffs im Zusammenhange mit seiner Dissociationsspannung. *Z. physik. Ch.* **17** (95), 688; *CB.* (95) II, 749. (HPd.)

432. KRAUT, K., und POPP, O., Kaliumamalgam und Natriumamalgam. *Lieb. Ann.* **159** (71), 188; *JB.* (71), 333. (HgK, HgNa.)

433. KROUCHKOLL, M., Sur l'amalgamation du platine, de l'aluminium et du fer. *Journ. de phys.* [2] **3** (84), 139; *JB.* (84), 443. (AlHg, FeHg, HgPt.)

434. KRÜSS, G., und NILSON, L., Über das Produkt der Reduktion von Niobfluorkalium mit Natrium. *Ber.* **20** (87), 1691; *JB.* (87), 571. (HNb.)

435. KÜSTER, F., Über das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn. *Z. physik. Ch.* **12** (93), 508; *JB.* (93), 92. (SbSn.)

436. KÜSTER, F., Über die gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen der Sulfate. *Z. f. Elektroch.* **7** (1901), 688; *CB.* (1901) II, 157. (FeNi.)

437. KUPFFER, Untersuchungen über das Eigengewicht des Zinnbleys. *Kastner's Archiv* **8** (26), 331; *Berzel.* (28), 134. (PbSn.)

438. KUPFFER, Note sur la pésanteur spécifique des alliages, et leur point de fusion. *Ann. chim. phys.* [2] **40** (29), 285; *Berzel.* (31), 91. (HgPb, HgSn, PbSn.)

439. KURNAKOFF, N., Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **31** (99), 927 (russisch); *Z. anorg. Ch.* **23** (1900), 439; *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **6** (1900), 345; *CB.* (1900) I, 584. (BiNa, CdNa, HgK, HgNa, NaPb.)

440. KURNAKOFF, N., und PUSCHIN, N., Über Legierungen des Thalliums mit Cadmium und Blei. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **32** (1900) I, 830 (russisch); *Chemiker-Ztg.* **25** (1901), 71. (CdTl, PbTl.)

441. KURNAKOFF, N., und PUSCHIN, N., Über die Legierungen des Thalliums. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **33** (1901), 565 (russisch); *Z. anorg. Ch.* **30** (1902), 86; *CB.* (1902) I, 172. (BiTl, CdTl, HgTl, KTl, NaTl, PbTl, SnTl.)

442. KURNAKOFF, N., und PUSCHIN, N., Über Schmelzpunkttemperaturen der Natrium-Kaliumlegierungen. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.*

33 (1901), 588 (russisch); *Z. anorg. Ch.* **30** (1902), 109; *CB.* (1902) I, 173. (KNa.)

L.

443. Laborde, J., Sur la densité et sur la chaleur spécifique moyenne entre 0° et 100° des alliages de fer et d'antimoine. *C. r.* **123** (96), 227; *Journ. de phys.* [3] **5**, 547; *JB.* (97), 837. (FeSb.)

444. Lampadius, W., Einige Versuche über den reinen Nickel, dessen magnetische Kraft und deren Verhalten in einigen Verbindungen des Nickels mit andern Körpern. *Schweigg. Journ.* **10** (14), 174. (AgNi, AuNi, CuNi, FeNi, NiPt.)

445. Lampadius, W., Einige Bemerkungen über die Verbindungsart des Natriums mit dem Quecksilber. *Kastner's Archiv* **16** (29), 102; *Berzel.* (31) 96. (HgNa.)

446. Land, J., Jets over zoogenaamd koperwaterstof. *Maandblad voor Natuurwet. Amsterdam* **7** (76—77), 62. (CuH.)

447. Landolt, H., Über das Ammoniumamalgam. *Lieb. Ann. Supplem.* **6** (68), 346; *Z. f. Chemie* [2] **5** (69), 429; *JB.* (68), 181. ($HgNH_3$.)

448. Langbein, Beiträge zur Kenntnis der Amalgame. *Dissert. Königsberg* (1900); *Beibl.* **25**, 340. (BaHg, HgSr.)

449. Larsen, A., Über den Einfluſs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit schwacher Amalgame und die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber. *Drudes Ann.* **1** (1900), 123. (BiHg, CdHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

450. Laurie, A., The constitution of the copper-zinc and copper-tin alloys. *Journ. Chem. Soc.* **53** (88), 104; *Beibl.* **12**, 373. (CuSn, CuZn.)

451. Laurie, A., The alloys of lead, tin, zinc, and cadmium. *Journ. Chem. Soc.* **55** (89), 677; *JB.* (89), 277. (CdPb, CdSn, PbSn, PbZn, SnZn.)

452. Laurie, A., On the existence of a compound of gold and tin. *Phil. Mag.* [5] **33** (92), 94; *JB.* (92), 402. (AuSn.)

453. Laurie, A., The behaviour of alloys in a voltaic circuit. *Proc. Chem. Soc.* **10** (94), 144; *Chem. News* **69**, 310; *CB.* (94), II, 265. (CuZn, PbSb, CuSnZn.)

454. Laurie, A., The electromotive force of alloys in a voltaic cell. *Journ. Chem. Soc.* **65** (94), 1031; *CB.* (95) I, 1. (AgAu, AgBi, AgPb, AuBi, AuPb, AuSn, BiPb, BiSn, BiZn, CdPb CdZn, CuSn, CuZn, PbSb, SbSn.)

— Laws, s. Richardson.

— LEAN, s. ANDERSON.

455. LEBEAU, P., Sur la préparation des alliages de glucinium. Alliages de glucinium et de cuivre. *C. r.* **125** (97), 1172; *Bull. Soc. Chim.* [3] **19** (98), 64; *CB.* (98) I, 310. (BeCu.)

456. LEBEAU, P., Sur la préparation et les propriétés de l'arséniure de calcium. *C. r.* **128** (99), 95; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 769; *CB.* (99) I, 408. (AsCa.)

457. LEBEAU, P., Recherches sur le glucinium et ses composés. *Ann. chim. phys.* [7] **16** (99), 498; *CB.* (99) I, 963. (BeCu.)

458. LEBEAU, P., Sur la préparation et les propriétés des arséniures de strontium, de baryum et de lithium. *C. r.* **129** (99), 47; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 931; *CB.* (99) II, 333. (AsBa, AsLi, AsSr.)

459. LEBEAU, P., Sur un procédé de préparation des arséniures, des antimoniures alcalins et de quelques alliages des métaux alcalins. *C. r.* **130** (1900), 502; *Bull. Soc. Chim.* [3] **23**, 250; *CB.* (1900) I, 650. (AsNa, BiNa, NaSb, NaSn.)

460. LEBEAU, P., Sur l'antimoniure de lithium et sur la préparation de quelques alliages de ce metal. *C. r.* **134** (1902), 231; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 254; *CB.* (1902) I, 520. (LiPb, LiSb, LiSn.)

461. LEBEAU, P., Sur l'action du lithium-ammonium sur l'antimoine et les propriétés de l'antimoniure de lithium. *C. r.* **134** (1902), 284; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 256; *CB.* (1902) I, 560. (LiSb.)

462. LE BLANC, M., Ein Betrag zur Kenntnis der Amalgame. *Z. physik. Ch.* **5** (90), 467; *JB.* (90), 625. (BaHg, CaHg, HgK, HgLi, HgMg, HgNa, $HgNH_3$, HgSr, HgZn.)

463. LE CHATELIER, A., Influence de la température sur les propriétés mécaniques des métaux. *Génie civil* **19** (91), 59, 73, 107. (AlCu, CuSn, CuZn, FeNi, AlCuZn.)

464. LE CHATELIER, H., Sur la résistance électrique du fer et de ses alliages, aux températures élevées. *C. r.* **110** (90), 283; *JB.* (90), 2641. (FeMn, FeNi.)

465. LE CHATELIER, H., Sur la résistance électrique des métaux. *C. r.* **111** (90), 454; *Beibl.* **14**, 1125. (CuNi, CuSn, CuZn, FeNi, PtRh, CuFeNi, CuNiZn.)

466. LE CHATELIER, H., Sur l'acier manganèse. *C. r.* **119** (94), 272; *JB.* (94), 619. (FeMn.)

467. LE CHATELIER, H., Sur les combinaisons définies des alliages métalliques. *C. r.* **120** (95), 835; *Bull. Soc. d'Encour.* [4] **10** (95), 388; *CB.* (95) I, 1053. (AlCu, CrZn, CuSn, CuZn.)

468. Le Chatelier, H., Sur la combinaison définie des alliages cuivre-aluminium. (Rectification.) *C. r.* **120** (95), 1050; *CB.* (95) II, 17. (AlCu.)

469. Le Chatelier, H., Étude sur la constitution des alliages métalliques, d'après les mesures de force électromotrice, par M. Laurie. *Bull. Soc. d'Encour.* [4] **10** (95), 192. (AgAu, AgBi, AgPb, AlCu, AuBi, AuPb, AuSn, BiPb, BiSn, BiZn, CdPb, CdSn, CdZn, CuNi, CuSn, CuZn, PbSb, PbSn, SbSn.)

470. Le Chatelier, H., Étude sur la constitution des alliages, d'après les mesures de conductibilité électrique par Calvert, Matthiessen, Lodge, Roberts-Austen, Kamensky. *Bull. Soc. d'Encour.* [4] **10** (95), 384. (Allgemeines.)

471. Le Chatelier, H., Sur la dureté des alliages. *Bull. Soc. d'Encour.* [4] **10** (95), 1353. (CuSn.)

472. Le Chatelier, H., Les alliages métalliques. *Revue gén. d. sciences pures et appliquées* **6** (95), 529; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 441; *Beibl.* **19**, 754. (Allgemeines, AgAu, AgCu, AlCu, AuSn, BiPb, BiSn, CdSn, CdZn, CuSb, CuSn, PbSb, PbSn, SnZn.)

473. Le Chatelier, H., Sur la métallographie microscopique. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **1** (96), 559; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 63. (Allgemeines.)

474. Le Chatelier, H., Sur la dilatation des alliages métalliques. *C. r.* **128** (99), 1444; *Beibl.* **23**, 961. (AlCu, CuSb.)

475. Le Chatelier, H., Application de la loi des phases aux alliages et aux roches. *C. r.* **130** (1900), 85; *CB.* (1900) I, 392. (Allgemeines.)

476. Le Chatelier, H., La technique de la métallographie microscopique. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **6** (1900), 365; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 421. (AlCu, CuZn.)

477. Le Chatelier, H., Sur les propriétés des alliages. *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 387. (AlCu, CuSb.)

478. Le Chatelier, H., Sur la résistance électrique des alliages. *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 413. (CrFe, FeMn, FeMo, FeNi, FeW.)

479. Lecoq de Boisbaudran, Sur les alliages de gallium et d'aluminium. *C. r.* **86** (78), 1240; *JB.* (78), 251, 1107. (AlGa.)

480. Lecoq de Boisbaudran, Alliages d'indium et de gallium. *C. r.* **100** (85), 701; *JB.* (85), 496. (GaIn.)

481. Ledebur, A., Über Legierungen. *Centralztg. f. Optik und Mechanik* **7** (86), 77, 89; *Beibl.* **10**, 763. (Allgemeines.)

482. LEDEBUR, A., Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. **Berlin* (1890). (Allgemeines?)

483. LEDUC, A., Variation de la résistance du bismuth et de quelques alliages avec la température. *Journ. de phys.* [2] **3** (84), 362; *Beibl.* **9**, 129. (BiPb.)

484. LEDUC, A., Sur un nouvel hydrure du cuivre et la préparation de l'azote pur. *C. r.* **113** (91), 71; *JB.* (91), 565. (CuH.)

— LEFFMAN, s. PFEIL.

485. LENGYEL, BÉLA VON, Beiträge zur Chemie des Calciums. **Mathem.-naturwiss. Ber. Ungarn* **14** (98), 180; *CB.* (98) II, 262. (CaH.)

486. LENSSEN, E., Verhalten des Zinnoxyduls gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung. *Journ. prakt. Ch.* **79** (60), 90; *JB.* (60), 182. (CuSn.)

487. LENZ, R., Über einige Eigenschaften des auf galvanischem Wege niedergeschlagenen Eisens. *Pogg. Ann. Ergänzungsband* **5** (71), 242; *CB.* (70), 188. (FeH.)

— LEON, s. WRIGHT, THOMPSON und LEON.

488. LEVOL, A., Mémoire sur les alliages, considérés sous le rapport de leur composition chimique. *Journ. de pharm. et de chim.* [3] **17** (50), 111. (AgCu.)

489. LEVOL, A., Mémoire sur les alliages, considérés sous le rapport de leur composition chimique. *Ann. chim. phys.* [3] **36** (52), 193; *JB.* (52), 767. (AgCu.)

490. LEVOL, A., Mémoire sur les alliages, considérés sous le rapport de leur composition chimique. *Ann. chim. phys.* [3] **39** (53), 163; *JB.* (53), 730. (AgAu, AgPb, AuCu.)

491. LÉVY, L., Sur un alliage de titane, de silicium et d'aluminium. *C. r.* **106** (88), 66; *JB.* (88), 634. (AlTi.)

492. LÉVY, M., und BOURGEOIS, L., Sur le dimorphisme de l'acide stannique. *C. r.* **94** (82), 1365; *JB.* (82), 342. (PtSn.)

493. LEWIS, E., The alloys of copper and manganese. *Journ. Soc. Chem. Industry* **21** (1902), 842; *CB.* (1902) II, 424. (CuMn.)

— LEWIS, s. RICHARDS.

494. LIEBENOW, C., Über den elektrischen Widerstand der Metalle. *Z. f. Elektroch.* **4** (97), 201, 217; *JB.* (97), 252. (Allgemeines, AgAu, AuCu, CuNi, CuZn.)

495. LINDECK, S., Über das elektromotorische Verhalten von Amalgamen. *Wied. Ann.* **35** (88), 311; *JB.* (88), 353. (AgHg, CdHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

— LINGEN, VAN, s. BEHRENS.

496. LIPOWITZ, A., Über Wood's leichtflüssiges Metall. *Dingl. Polyt. Journ.* **158** (60), 376; *JB.* (60), 684. (BiCdPbSn.)

497. LIPPERT, G., Über die Natur des bei der Reinsch'schen Arsenprobe auf dem Kupfer sich bildenden grauen Überzuges. *Journ. prakt. Ch.* **81** (60), 168; *JB.* (60), 170. (AsCu.)

498. LIPPMANN, G., Sur la force électromotrice du zinc amalgamé. *Journ. de phys.* [2] **3** (84), 388; *JB.* (85), 245. (HgZn.)

499. LITTLE, G., On selenium and some of the metallic seleniets. *Dissert. Göttingen* (59); verkürzt: Über einige Selenmetalle. *Lieb. Ann.* **112** (59), 211; *Bull. Soc. Chim.* [3] **23**, 811; *JB.* (59), 93. (AsSe, BiSe, CdSe, CoSe, CuSe, FeSe, HgSe, NiSe, PbSe, SeSn.)

500. LITTLETON, F., Remarkable molecular change in a silver amalgam. *Journ. Chem. Soc.* **67** (95), 239; *CB.* (95) I, 681. (AgHg.)

501. LITTLETON, F., Note on the heat of formation of the silver amalgam Ag_2Hg_8. *Proc. Chem. Soc.* **12** (96), 220; *JB.* (97), 981. (AgHg.)

502. LODGE, O., Note on a determination of the specific electrical resistance of certain copper-tin alloys. *Phil. Mag.* [5] **8** (79), 554; *Beibl.* **4**, 138. (CuSn.)

503. LOEBELL, VON, Krystallisiertes Rose'sches Metall. *Journ. prakt. Ch.* **26** (42), 510. (BiPbSn.)

504. LOEW, O., Über Hydrogenium-Amalgam. *Journ. prakt. Ch.* [2] **1** (70), 307; *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **50**, 99; *JB.* (70), 205. (HHg, $HgNH_3$, HgZn.)

505. LOUGUININE, W., und SCHUKAREFF, A., Étude thermique de quelques alliages entre zinc et aluminium et cuivre et aluminium pris en proportion définie. Premier mémoire. *Arch. phys. nat. Genève* [4] **13** (1902), 5; *CB.* (1902) I, 521. (AlZn.)

506. LOUGUININE, W., und SCHUKAREFF, A., Étude thermique de quelques alliages de cuivre et d'aluminium. Deuxième mémoire. *Arch. phys. nat. Genève* [4] **15** (1903), 48; *CB.* (1903) I, 498. (AlCu.)

507. LOUIS, H., Note on experiments on the specific gravity of gold contained in gold-silver alloys. *Chem. News* **68** (93), 167; *JB.* (93), 588. (AgAu.)

— LOWE, s. CALVERT.

— LOWE, s. CALVERT, JOHNSON und LOWE.

— LOWNDS, s. RICHARDSON.

— LUSSANA, s. BELLATI.

— LYNWOOD GARRISON, s. GARRISON.

M.

508. Mac Gregor, J., und Knott, C., On the variation with temperature of the electrical resistance of wires of certain alloys. *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **29** (80), 599; *Beibl.* **6**, 31. (AgPd, AgPt, AuFe, IrPt.)

— Mac Gregor, s. Knott.

509. Mac Ivor, E., Note on bismuthic gold („black gold"). *Chem. News* **55** (87), 191; *JB.* (87), **611**. (AuBi.)

510. Maey, E., Die Verbindungen des Lithiums, Natriums und Kaliums mit Quecksilber, bestimmt aus ihrem specifischen Volumen. *Z. physik. Ch.* **29** (99), 119; *CB.* (99) II, 6. (HgK, HgLi, HgNa.)

511. Maey, E., Neue Bestimmung der Dichte der Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink- und Zinn-Zinklegierungen. *Z. physik. Ch.* **38** (1901), 289; *CB.* (1901) II, 841. (CuSn, CuZn, SnZn.)

512. Maey, E., Das specifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen. *Z. physik. Ch.* **38** (1901), 292; *CB.* (1901) II, 841. (AgAu, AgBi, AgCu, AgPb, AgSn, AuBi, AuCu, AuPb, AuSn, BiCd, BiPb, BiSb, BiSn, CdPb, CdSn, CuSn, CuZn, FeSb, HgK, HgNa, HgPb, HgSn, IrPt, PbSb, PbSn, SbSn, SnZn.)

513. Magnus, G., Über einige Wasserstoffverbindungen. *Pogg. Ann.* **17** (29), 521; *Berzel.* (32), 112. (HTe, KTe.)

514. Mallet, R., On the physical properties and electro-chemical and other relations of the alloys of copper with tin and zinc. *Phil. Mag.* [3] **21** (42), 68; *Dingl. Polyt. Journ.* **85** (42), 377. (CuSn, CuZn.)

515. Maquenne, L., Sur quelques propriétés des métaux alcalino-terreux. *Bull. Soc. Chim.* [3] **7** (92), 366; *Ann. chim. phys.* [6] **29** (93), 215; *JB.* (92), 685. (BaHg, CaHg, HgSr.)

516. Margot, Ch., Alliages colorés d'aluminium. *Arch. phys. nat. Genève* [4] **1** (96), 34; *JB.* (96), 546. (AlCo, AlNi, AlPd, AlPt.)

517. Margottet, J., Sur quelques séléniures et tellurures métalliques. *C. r.* **84** (77), 1293; *JB.* (77), 269. (CdSe, CdTe, SeZn, TeZn.)

518. Margottet, J., Reproduction des sulfure, séléniure et tellurure d'argent cristallisés et de l'argent filiforme. *C. r.* **85** (77), 1142; *JB.* (77), 301. (AgSe, AgTe.)

519. Margottet, J., Recherches sur les sulfures, les séléniures et les tellurures métalliques. *Thèse Paris* No. 422 (79). (AgSe, AgTe, CdSe, CdTe, CuSe, CuTe, HgSe, HgTe, PbSe, PbTe, SeZn, TeZn, AgAuTe, AgCuSe.)

520. Marignac, Essais sur la réduction du niobium et du tantale. *C. r.* **66** (68), 180; *Bull. Soc. Chim.* [2] **9**, 465; *JB.* (68), 212, 216. (AlNb, AlTa, HNb.)

521. Marx, Über ein merkwürdiges Verhalten des Wismuths beim Erstarren, nebst verwandten Erscheinungen bei anderen Körpern. *Schweigg. Journ.* **58** (30), 454; *Berzel.* (32), 134. (AgBi, AsBi, BiCu, BiHg, BiK, BiNa, BiPb, BiSb, BiSn, BiZn, BiPbSn.)

522. Marx, Über Ausdehnung der Körper beim Erstarren. *Schweigg. Journ.* **60** (30), 1; *Berzel.* (32), 134. (BiPb, BiSn, PbSn, SnZn.)

523. Mathews, J., Alloys as solutions. *Engineering and Mining Journ.* **72** (1901), 819, 855. (Allgemeines, AgCu, AlCu, AlSb, AlSn, CuSb.)

524. Mathews, J., Upon the constitution of binary alloys. *Journ. Frankl. Instit.* **153** (1902), 1, 119, 221; *CB.* (1902) I, 399, 625. (Allgemeines.)

525. Mathews, J., Metallic conduction and the constitution of alloys. *Electr. World and Engineer* **40** (1902), 531. (AlFe, CoFe, CrFe, FeMn, FeNi, FeW.)

526. Mathews, J., A comparative study of some low carbon steel alloys. *Journ. of Iron and Steel Instit.* **61** (1902), 182. (CrFe, FeMo, FeNi.)

— Mathews, s. Campbell.

527. Matignon, C., Combinaison directe de l'hydrogène avec les métaux du groupe des terres rares. *C. r.* **131** (1900), 891; *CB.* (1901) I, 85. (CeH, HLa, HNd, HPr, HSa, HTh.)

528. Matignon, C., und Delépine, M., Composition de l'hydrure et de l'azoture de thorium. *C. r.* **132** (1901), 36; *CB.* (1901) I, 295. (HTh.)

529. Matthey, E., The liquation of gold and platinum alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **47** (90), 180; *JB.* (90), 2655. (AuPt.)

530. Matthey, E., On the liquation of metals of the platinum group. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **51** (92), 447; *JB.* (92), 2671. (AlAu, AuPd, AuPt, PdPt, PtRh.)

531. Matthey, E., On the liquation of silver-copper alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **55** (94), 265; *Beibl.* **19**, 49. (AgCu.)

532. Matthey, E., On the liquation of certain alloys of gold. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **60** (96), 21; *JB.* (96), 611. (AuPb, AuZn, AgAuZn, AuPbZn, AgAuPbZn, AuCuPbZn, AgAuCuPbZn, AgAuCuFePbZn.)

533. Matthiessen, A., Über die thermo-elektrische Spannungsreihe. *Pogg. Ann.* **103** (58), 412; *Phil. Trans.* **148**, 369; *JB.* (65), 109. (BiSb, BiSn, SbZn, CuNiZn.)

534. Matthiessen, A., Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle. *Pogg. Ann.* **103** (58), 428; *Phil. Trans.* **148**, 383; *JB.* (58), 108. (BiSb, BiSn, CdZn, PbSn, SbZn, SnZn, CuNiZn.)

535. Matthiessen, A., Notiz über die elektrische Leitungsfähigkeit des Goldes. *Pogg. Ann.* **109** (60), 526; *JB.* (60), 202. (AgAu.)

536. Matthiessen, A., Über Legierungen. 1. Über das specifische Gewicht von Legierungen. *Pogg. Ann.* **110** (60), 21; *Phil. Trans.* **150**, 177; *JB.* (60), 111. (AgAu, AgBi, AgPb, AgSn, AuBi, AuPb, AuSn, BiCd, BiPb, BiSb, BiSn, CdPb, CdSn, HgPb, HgSn, PbSb, PbSn, SbSn.)

537. Matthiessen, A., Über die elektrische Leitungsfähigkeit der Legierungen. *Pogg. Ann.* **110** (60), 190; *Phil. Trans.* **150**, 161; *JB.* (60), 114. (AgAu, AgBi, AgCu, AgSn, AlSn, AuBi, AuCu, AuPb, AuSn, BiPb, BiSn, CdPb, CdSn, CdZn, FeSn, HgSn, PbPd, PbPt, PbSb, PbSn, PdSn, PtSn, SbSn, SnZn.)

538. Matthiessen, A., Über eine Legierung, welche als Widerstandsmaſs gebraucht werden kann. *Pogg. Ann.* **112** (61), 353; *Phil. Mag.* [4] **21**, 107. (AgAu.)

539. Matthiessen, A., Einige Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Siemens: Über Widerstandsmaſse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Wärme. *Pogg. Ann.* **114** (61), 310; *Phil. Mag.* [4] **22**, 195. (BiHg, HgSn.)

540. Matthiessen, A., On the variation of the electrical resistance of alloys due to change of temperature. *Report Brit. Assoc.* (62), 136. (AgAu, AgPt, IrPt, AgAuCu, CuNiZn.)

541. Matthiessen, A., Report on the chemical nature of alloys. *Report Brit. Assoc.* (63), 37; *JB.* (64), 167. (AgAu, AgBi, AgCu, AgPb, AgPd, AgPt, AgSn, AuBi, AuCu, AuSn, BiPb, BiSn, BiZn, CdPb, CdSn, CdZn, CuSn, CuZn, PbSn, PbZn, SnZn.)

542. Matthiessen, A., On the variation of the electrical resistance of alloys due to change of temperature. *Report Brit. Assoc.* (63), 127. (AgAu, AgCu, AgPd, AgPt, AuCu, AuFe, CuSn, CuZn, IrPt, AgAuCu, CuFeZn, CuNiZn.)

543. Matthiessen, A., On the electrical permanency of metals and alloys. *Report Brit. Assoc.* (64), 351. (AgAu, CuNiZn.)

544. Matthiessen, A., On the reproduction of electrical standards by chemical means. *Report Brit. Assoc.* (64), 352. (AgAu.)

545. **Matthiessen**, A., Note on Messrs. **Calvert** and **Johnso[illegible]** paper „On the action of acids upon metals and alloys." *Journ. Chem. Soc.* **19** (66), 502. (CuZn.)

546. **Matthiessen**, A., Über die Ausdehnung der Metalle und Legierungen durch die Wärme. *Pogg. Ann.* **130** (67), 50; *Phil. Trans.* **156** (66), 861; *JB.* (66), 23. (AgAu, AgCu, AgPt, AuCu, AuSn, BiPb, BiSn, CdPb, CuZn, PbSn, SnZn.)

547. **Matthiessen**, A., On alloys. *Journ. Chem. Soc.* **20** (67), 201. (Allgemeines, AgAu, AgCu, AgPt, AuCu, AuPt, AuSn, BiPb, BiSn, CdPb, CdSn, CdZn, CuSn, CuZn, PbSn, SnZn.)

548. **Matthiessen**, A., und **Bose**, M. **von**, On the lead-zinc and bismuth-zinc alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **11** (61), 430; *Journ. prakt. Ch.* **84**, 323; *JB.* (61), 275. (BiZn, PbZn.)

549. **Matthiessen**, A., und **Bose**, M. **von**, On some gold-tin alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **11** (61), 433; *Journ. prakt. Ch.* **84**, 319; *JB.* (61), 315. (AuSn.)

550. **Matthiessen**, A., und **Holzmann**, M., Über die elektrische[illegible] Leitungsfähigkeit des reinen Kupfers und deren Verminderung durch [illegible] Metalloide und Metalle. *Pogg. Ann.* **110** (60), 222; *Phil. Trans.* **150** [illegible] 85; *JB.* (60), 191. (AgCu, AsCu, AuCu, CuFe, CuNi, CuPb, CuS[illegible] CuSn, CuZn.)

551. **Matthiessen**, A., und **Vogt**, C., Über den Einfluſs [illegible] Spuren fremder Metalle auf die elektrische Leitungsfähigkeit des Que[illegible]silbers, sowie Antwort auf die Bemerkungen des Hrn. R. **Sabine** zu dieser Arbeit. *Pogg. Ann.* **116** (62), 369; *Phil. Mag.* [4] **23**, 1[illegible]1. (AgHg, AgPb, AgSn, AuHg, BiHg, BiPb, BiSn, HgPb, HgSn, Hg[illegible]Zn, PbSn.)

552. **Matthiessen**, A., und **Vogt**, C., Über den Einfluſs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Legierungen. *Pogg. Ann.* **122** (64), 19; *Phil. Trans.* **154**, 167; *JB.* (64), 168. (AgAu, AgCu, AgPb, AgPd, AgPt, AgSn, AlNi, AsCu, AuCu, AuFe, AuSn, BiPb, BiSn, CdPb, CdSn, CdTl, CdZn, CuFe, CuSn, CuZn, PbSn, SnTl, SnZn, AgAuCu, CuNiZn.)

553. **Mazzotto**, D., Sulle calorie di scaldamento e di fusione delle leghe facilmente fusibili. *Atti R. Accad. Torino* **17** (81—82), 111; *Beibl.* **6**, 858; *JB.* (82), 100. (BiPbSn, BiCdPbSn.)

554. **Mazzotto**, D., Sui fenomeni termici che accompagnano la formazione delle leghe. *Rend. R. Istit. Lombardo* [2] **18** (85), 165; *Beibl.* **9**, 664; *JB.* (85), 199. (BiCd, BiPb, BiSn, CdHg, CdPb, CdSn, HgPb, HgSn, PbSn, PbZn, SnZn.)

555. MAZZOTTO, D., Determinazione delle calorie di fusione delle eghe binarie di piombo, stagno, bismuto e zinco. *Rend. R. Istit. Lombardo* [2] **19** (86), 458; ausführlich: *Mem. R. Istit. Lombardo, Classe di cienze mat. e nat.* [3] **16** (91), 1; *Beibl.* **11**, 231; *JB.* (87), 222. (BiPb, BiSn, PbSn, SnZn.)

556. MAZZOTTO, D., Sulla solidificazione delle amalgame. *Atti R. Istit. Veneto* [7] **4** (92—93), 1311; *Z. physik. Ch.* **13**, 572; *Beibl.* **19**, 311. (CdHg, HgPb, HgSn.)

557. MAZZOTTO, D., Sulla liquefazione delle amalgame. *Atti R. Istit. Veneto* [7] **4** (92—93), 1527; *Z. physik. Ch.* **13**, 573; *Beibl.* **19**, 311. (BiHg, CdHg, HgK, HgNa, HgPb, HgSn.)

558. MAZZOTTO, D., Sui calori specifici delle leghe. *Nuovo Cim.* 5] **1** (1901), 355; *Journ. de phys.* [3] **10**, 279; *Beibl.* **25**, 930. BiCdPbSn.)

559. MELLOR, S., Notes on thallium and magnesium alloys. *Chem. News* **15** (67), 245; *JB.* (67), 896. (MgTl.)

560. MENTREL, R., Sur le baryum-ammonium et l'amidure de baryum. *C. r.* **135** (1902), 740; *CB.* (1902) II, 1443. ($BaNH_3$.)

561. MENTREL, R., Recherches sur le baryum-ammonium. **Dissert. Nancy* (1902); *CB.* (1903) I, 276. ($BaNH_3$.)

562. MERLE, M., Sur la constitution et les propriétés des alliages. Revue de quelques travaux publiés à l'étranger. *Monit. scient.* [4] **9** (95), 35; *CB.* (95) I, 822. (AgAu, AgCu, AlAu, AlFe, AsCu, AsFe, AuBi, AuMn, AuPb, AuPt, BiCu, CrFe, CuFe, CuPb, CuSb, FeMn, FeNi, FeW, BiPbSn.)

— MERRILL, s. BARTLETT.

563. MERZ, V., und WEITH, W., Über Amalgame. *Ber.* **14** (81), 438; *JB.* (81), 298. (AgHg, AuHg, BiHg, CdHg, CuHg, HgK, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

— MESSINGER, s. SZARVASY.

564. MEYER, G., Über die elektromotorischen Kräfte zwischen Glas und Amalgamen. *Wied. Ann.* **40** (90), 244; *JB.* (90), 328. (AgHg, CdHg, HgMg, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

565. MEYER, G., Bestimmung des Molekulargewichts einiger Metalle. *Z. physik. Ch.* **7** (91), 477; *JB.* (91), 125. (CdHg, CuHg, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

566. MEYER, G., Die Diffusionsconstanten einiger Metalle im Quecksilber. *Wied. Ann.* **61** (97), 225; *JB.* (97), 76. (AuHg, CdHg, HgPb, HgZn.)

567. MEYER, V., Einige Versuche über die Dampfdichten der Alkalimetalle. *Ber.* **13** (80), 391; *JB.* (80), 281. (KPt, NaPt.)

568. MICHAELIS, C., Über die elektrische Leitfähigkeit verunreinigten Quecksilbers und die Methoden zur Reinigung desselben. *Dissert. Berlin* (83); *JB.* (85), 257; *Beibl.* **9**, 267. (AgHg, AuHg, BiHg, CdHg, CuHg, HgK, HgMg, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn.)

569. MICHAUD, G., Note on the influence of certain metals on the stability of the amalgam of ammonium. *Amer. Chem. Journ.* **16** (94), 488; *CB.* (95) I, 145. ($HgNH_3$, $AgHgNH_3$, $AlHgNH_3$, $AuHgNH_3$, $BiHgNH_3$, $CdHgNH_3$, $CoHgNH_3$, $CuHgNH_3$, $FeHgNH_3$, $HgMgNH_3$, $HgMnNH_3$, $HgNH_3Pb$, $HgNH_3Pt$, $HgNH_3Sb$, $HgNH_3Sn$, $HgNH_3Zn$.)

570. MICHEL, F., Über krystallisierte Verbindungen des Aluminiums mit Metallen. *Dissert. Göttingen* (60). (AlFe, AlMn, AlMo, AlNi, AlTi, AlW).

— MICHEL, s. WÖHLER.

571. MILLER, W., Über die Krystallform des Schwefelnickels, und anderer Substanzen. *Pogg. Ann.* **36** (35), 478; *Phil. Mag.* [3] **6**, 105. (CuSn).

572. MILLER, W., und DICK, A., On the form of an alloy of bismuth; with an analysis of the alloy. *Phil. Mag.* [4] **12** (56), 48; *JB.* (56), 3891. (BiCuNiS).

573. MITCHELL, A. C., On the thermal conductivity and specific heat of manganese-steel. *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **35** (89—90), 947; *Beibl.* **15**, 100. (FeMn.)

574. MOISSAN, H., Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *C. r.* **88** (79), 180; *Bull. Soc. Chim.* [2] **31**, 149; *JB.* (79), 304. (CoHg, CrHg, FeHg, HgMn, HgNi.)

575. MOISSAN, H., Étude de la fonte et du carbure de vanadium. *C. r.* **122** (96), 1297; *CB.* (96) II, 233. (AlV, CuV, FeV.)

576. MOISSAN, H., Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages. *C. r.* **122** (96), 1302; *Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1282; *CB.* (96) II, 234. (AlCr, AlMo, AlNi, AlTi, AlU, AlW, AlCrCu.)

577. MOISSAN, H., Recherches sur l'aluminium. *Ann. chim. phys.* [7] **9** (96), 337; *CB.* (96) II, 1084. (AlMo, AlNi, AlSn, AlTi, AlU, AlW).

578. MOISSAN, H., Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium. *C. r.* **127** (98), 29; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21** (99), 876; *CB.* (98) II, 408. (CaH.)

579. Moissan, M., Propriétés du calcium. *C. r.* **127** (98), 584; *CB.* (98) II, 1116. (CaH, CaHg, CaMg, CaSn.)

580. Moissan, H., Préparation du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de lithium et de calcium. *C. r.* **127** (98), 685; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21** (99), 904; *CB.* (98) II, 1241. ($CaNH_3$, $LiNH_3$.)

581. Moissan, H., Recherches sur le calcium et ses composés. *Ann. chim. phys.* [7] **18** (99), 289; *CB.* (99) II, 1098. (Enthält auch den Inhalt von Nr. 578, 579, 580.) (CaH, $CaNH_3$.)

582. Moissan, H., Décomposition du calcium-ammonium et du lithium-ammonium par le chlorure d'ammonium. *C. r.* **133** (1901), 715; *CB.* (1901) II, 1297. ($CaNH_3$, $LiNH_3$.)

583. Moissan, H., Étude de l'amalgame d'ammonium. *C. r.* **133** (1901), 803; *CB.* (1902) I, 13. ($HgNH_3$.)

584. Moissan, H., Préparation et propriétés de l'hydrure de potassium. *C. r.* **134** (1902), 18; *CB.* (1902) I, 397. (HK.)

585. Moissan, H., Préparation et propriétés de l'hydrure de sodium. *C. r.* **134** (1902), 71; *CB.* (1902) I, 397; zusammen mit Nr. 584: *Ann. chim. phys.* [7] **27** (1902), 349. (HNa.)

586. Moissan, H., Action des métaux-ammonium sur l'hydrogène sulfuré. *Bull. Soc. Chim.* [3] **27** (1902), 427; *Arch. Néerland.* **6**, 490; *Beibl.* **26**, 852. ($CaNH_3$, $LiNH_3$.)

587. Moissan, H., Préparation et propriétés des hydrures de rubidium et de césium. *C. r.* **136** (1903), 587; *CB.* (1903) I, 863. (HRb, CsH.)

588. Mond, L., Ramsay, W., und Shields, J., On the occlusion of hydrogen and oxygen by palladium. *Phil. Trans.* **191** A (98), 105; *CB.* (98) I, 553. (HPd.)

589. Moutier, J., Sur la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux. *C. r.* **79** (74), 1242; *CB.* (75), 140. (HK, HNa, HPd.)

590. Mushet, D., On the practicability of alloying iron and copper. *Phil. Mag.* [3] **6** (35), 81; *Berzel.* (37), 120. (CuFe.)

591. Mylius, F., und Fromm, O., Über die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen. *Ber.* **27** (94), 630; *JB.* (94), 232. (AgCd, AgPb, AgSn, AgZn, AuCd, AuPb, AuSn, AuZn, CdCu, CdPb, CdPt. CuH, CuPb, CuSn, CuZn, IrPb, IrZn, PbPt, PbZn, PdZn, PtSn, PtZn.)

N.

592. NACCARI, A., und BELLATI, M., Einfluſs der Temperatur und Zusammensetzung auf die thermoelektrischen Eigenschaften einiger Legierungen. **Elettricista* 1 (77), 329, 362 (italienisch); *Beibl.* **2**, 102; *JB.* (78), 136. (PbSb, SbSn, CuNiZn.)

593. NAGAOKA, H., Über verdünnte ferromagnetische Amalgame. *Wied. Ann.* **59** (96), 66. (FeHg.)

594. NANNES, G., Über Differenzierung in Legierungen. *Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akad. Förhandl. Stockholm* **56** (99), 735; *Beibl.* **24** (1900), 397. (PbSn.)

595. NERNST, W., Über das chemische Gleichgewicht, elektro motorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen. *Z. physik. Ch.* **22** (97), 539; *JB.* (97), 326. (Allgemeines.)

— NERNST, s. ETTINGSHAUSEN.

596. NEUMANN, B., Die Entmischung der Legierungen und die Folgerungen für eine rationelle Probenahme. *Chemiker-Ztg.* **21** (97), 1024; *JB.* (97), 717. (Allgemeines.)

— NEVILLE, s. HEYCOCK.

597. NICHOLS, E., The electrical resistance of the alloys of ferromanganese and copper; (from determinations made by B. BLOOD. *Sill. Amer. Journ. of Science* [3] **39** (90), 471; *Beibl.* **14**, 810. (CuFeMn, CuFeMnNi.)

598. NICKLÈS, J., Sur l'amalgame de thallium. *Journ. de pharm. et de chim.* [4] **4** (66), 127; *JB.* (66), 238. (HgTl.)

599. NIES, F., und WINKELMANN, A., Über Volumänderungen einiger Metalle beim Schmelzen. *Wied. Ann.* **13** (81), 43; *JB.* (81), 36. (Allgemeines.)

— NILSON, s. KRÜSS.

600. NÖLLNER, Über Zinn-Eisen. *Lieb. Ann.* **115** (60), **233**; *JB.* (60), 188. (FeSn.)

— NORTH, s. FAY.

601. NORTON, T., A tungsten-iron alloy. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **19** (97), 110; *JB.* (97), 890. (FeW.)

602. NORTON, T., und TWITCHELL, E., On the alloys of calcium and zinc. *Amer. Chem. Journ.* **10** (88), 70; *JB.* (88), 551, 2655. (CaZn.)

O.

603. OBACH, E., Über das Verhalten der Amalgame und der geschmolzenen Legierungen gegen den galvanischen Strom, und über die

Natur der bei der Amalgamation der Metalle auftretenden elektrischen Ströme. *Pogg. Ann. Ergänzungsband* **7** (76), 280; *JB.* (75), 97. (HgNa, KNa, PbSn.)

604. Oberbeck, A., und Edler, J., Über die elektromotorischen Kräfte galvanischer Ketten. *Wied. Ann.* **42** (91), 209; *JB.* (91), 291. (BiHg, CdHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

605. Obolensky, W., Untersuchungen von Legierungen aus Nickel und Eisen. * *Westnik opytnoj fisiki* (*Revue der Experim.-Physik*) (1901), 127 (russisch); *Beibl.* **25**, 679. (FeNi.)

606. Oersted, H., Méthode électro-magnétique d'essayer l'argent et d'autres métaux. *Ann. chim. phys.* [2] **39** (28), 274. (Allgemeines, AgCu.)

607. Ogg, A., Über das Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten. *Z. physik. Ch.* **22** (97), 536; *JB.* (97), 327. (Allgemeines, AgHg.)

608. Ogg, A., Über das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen. *Dissert. Göttingen* (98); *Z. physik. Ch.* **27** (98), 285; *CB.* (98) II, 1077. (AgHg.)

609. Omodei, D., Über die Ausdehnung des Thalliums und einiger seiner Legierungen durch die Wärme. * *Atti R. Accad. dei Fisiocritici Siena* [4] **2** (90), 15 (italienisch); *Beibl.* **16** (92), 67; *JB.* (92), 153. (BiTl, SbTl, SnTl, TlZn.)

— Omodei, s. Vicentini.

610. Oppenheim, A., Beobachtungen über das Tellur und einige seiner Verbindungen. *Dissert. Göttingen* (57); *Journ. prakt. Ch.* **71** (57), 266; *JB.* (57), 212. (AsTe, CdTe, NaTe, SbTe.)

— Ormandy, s. Cohen.

611. Osmond, F., Rôle chimique de manganèse et de quelques autres corps dans les aciers. *C. r.* **104** (87), 985; *JB.* (87), 2517. (CrFe, FeMn, FeW.)

612. Osmond, F., Sur le rôle de certains corps étrangers dans les fers et les aciers. *C. r.* **110** (90), 242; *JB.* (90), 2640. (AsFe, CuFe, FeNi, FeW.)

613. Osmond, F., Sur le rôle des corps étrangers dans les fers et les aciers; relation entre leurs volumes atomiques et les transformations allotropiques du fer. *C. r.* **110** (90), 346; *JB.* (90), 2640. (AsFe, CrFe, CuFe, FeMn, FeNi, FeW.)

614. Osmond, F., Sur les alliages de fer et de nickel. *C. r.* **118** (94), 532; *JB.* (94), 618. (FeNi.)

615. Osmond, F., Sur les alliages du groupe argent-cuivre. *C. r.* **124** (97), 1094, 1234; *JB.* (97), 981. (AgCu.)

616. OSMOND, F., Die Metallographie als Untersuchungsmethode. *Baumaterialienkunde* **2** (97—98), 55. (Allgemeines?)

617. OSMOND, F., Sur la microstructure des alliages de fer et de nickel. *C. r.* **126** (98), 1352; *CB.* (98) II, 93. (FeNi.)

618. OSMOND, F., The microscopic structure of gold and gold alloys. *Engineering* **66** (98), 756. (AlAu, AuBi, AuPb, AuSb, AuTe.)

619. OSMOND, F., Sur les alliages de fer et de nickel. *C. r.* **128** (99), 304; *CB.* (99) I, 556. (FeNi.)

620. OSMOND, F., De l'effet des basses températures sur certains aciers. *C. r.* **128** (99), 1395; *CB.* (99) II, 232. (FeNi.)

621. OSMOND, F., und ROBERTS-AUSTEN, W. C., On the structure of metals, its origin and changes. *Phil. Trans.* **187** A (96), 417; ROBERTS-AUSTEN, W. C., und OSMOND, F., Recherches sur la structure des métaux, sa genèse et ses transformations. *Bull. Soc. d'Encour.* [5] **1** (96), 1136; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* (1901), 71. (AgAu, AlAu, AuBi, AuCd, AuCu, AuIn, AuK, AuLi, AuMn, AuPb, AuPd, AuRh, AuSb, AuSe, AuSn, AuTe, AuTl, AuZn, AuZr.)

622. OSMOND, F., und ROBERTS-AUSTEN, W. C., Microscopic structure of gold and gold alloys. *Engineering* **67** (99), 254. (Allgemeines, AuPb.)

623. OSTWALD, W., Lehrbuch der allgemeinen Chemie. *2. Auflage, Leipzig* (91) I, 1018; (93) II, 1. Teil, 907. (Allgemeines.)

P.

— PAILLOT, s. AUBEL.

624. PARKINSON, On the alloys of magnesium. *Journ. Chem. Soc.* **20** (67), 117; *Journ. prakt. Ch.* **101**, 375; *JB.* (67), 196. (AgMg, AlMg, AsMg, AuMg, BiMg, CdMg, CoMg, CuMg, FeMg, HgMg, MgNa, MgNi, MgPb, MgPt, MgSb, MgSn, MgZn, AuCuMg, BiCuMg, CuMgNi.)

625. PELIGOT, E., Sur la composition des alliages monétaires. *Bull. Soc. d'Encour.* [4] **4** (89), 171. (AgCu, AuCu.)

626. PERSON, Sur la chaleur spécifique anomale de certains alliages, et sur leur réchauffement spontané après la solidification. *C. r.* **25** (47), 444; *Pogg. Ann.* **73** (48), 472; *JB.* (47—48), 72. (BiPbSn.)

627. PERSON, Recherches sur la chaleur latente de fusion. II-ème partie. *Ann. chim. phys.* [3] **24** (48), 129; *JB.* (47—48), 72. (BiPb, BiSn, BiPbSn.)

628. PFEIL, F., und LEFFMAN, H., On the ammonium amalgam. *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **42** (66), 72; *Chem. News* **14**, 122; *Z. f. Chemie* [2] **2** (66), 542; *JB.* (66), 144. ($HgNH_3$.)

629. Phipson, T., On magnesium. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **13** (64), .7; *JB.* (64), 192. (KMg, MgNa, MgSn.)

630. Phipson, T., Sur un abaissement subit de température pro- it par le mélange de certains métaux. *Bull. Soc. Chim.* [2] **5** (66), :3; *JB.* (66), 260. (BiHgPbSn.)

631. Pionchon, Sur l'étude calorimetrique des métaux aux hautes npératures. *C. r.* **102** (86), 675; *JB.* (86), 184. (IrPt, PdPt.)

632. Planitz, H. von der, Einwirkung von Salzsäure auf Blei- ıtimon-Legierungen. *Ber.* **7** (74), 1664; *JB.* (74), 237. (PbSb.)

633. Planitz, H. von der, Über die Einwirkung von Schwefelsäure d Salzsäure auf Blei-Antimon-Legierungen. *Dingl. Polyt. Journ.* **215** 5), 442. *JB.* (75), 215. (PbSb.)

634. Pocklington, Ammonium Amalgam. *Electrician* **41** (98), 7; *Z. f. Elektroch.* **5**, 139; *CB.* (98) II, 853. ($HgNH_3$.)

635. Poggendorff, Über die auffallende Stromstärke der Zink- ;en-Kette, deren Ursache und einige verwandte Gegenstände. *Pogg. Ann.* (40), 255. (CdHg, FeHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

636. Poggendorff, Über die angeblichen Hydrüre des Silbers und iger anderen Metalle. *Pogg. Ann.* **75** (48), 337; *JB.* (47—48), 394. ;H, BiH, CuH, HSb, HTe.)

637. Pohl, J., Über die Zusammensetzung und Eigenschaften zweier Le- rungen von Zinn und Blei. *Sitzungsber. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, th.-nat. Klasse* **4** (50), 402; *Dingl. Polyt. Journ.* **122** (51), 62; . (50), 323. (PbSn.)

638. Poleck, T., und Grützner, B., Über eine krystallisierte Eisen- ɔlframlegierung. *Ber.* **26** (93), 35; *JB.* (93), 583. (FeW.)

639. Ponthière, Les alliages de cuivre. **Louvain* (89). (Cu- gierungen.)

— Popp, s. Kraut.

640. Prelinger, O., Zur Chemie des Mangans. *Monatsh. f. Chem.* (93), 353; *JB.* (93), 534. (HgMn.)

641. Prinsep, J., On the measurement of high temperatures. *Phil. ans.* **118** (28), 79; verkürzt: Über die Wirkungen zwischen Gold und ber im starren Zustande, und die Legierungen von Gold und Platin. *gg. Ann.* **14** (28) 525; *Berzel.* (30), 125. (AgAu, AuPt.)

642. Proude, J., und Wood, W., Experiments on the formation of) so-called ammonium amalgam. *Proc. Chem. Soc.* **11** (95), 236; *em. News* **73** (96), 54; *CB.* (96) I, 639. ($HgNH_3$.)

643. PUSCHIN, N., Über Legierungen des Quecksilbers mit Schwermetallen. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **32** (1900) I, **635** (russisch); *Chemiker-Ztg.* **24** (1900), 950. (BiHg, CdHg, HgPb, HgSn, HgTl, HgZn.)

644. PUSCHIN, N., Über Quecksilberlegierungen. *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **34** (1902), Chem. Abt., 856 (russisch); *CB.* (1903) I, 562. (BiHg, CdHg, CuHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

— PUSCHIN, s. KURNAKOFF.

R.

645. RAINY, H., und CLARKSON, R., On alterations in the electric conducting power of alloys at their melting point. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **13** (86), 686; *JB.* (87), 300. (PbSn, PbZn, BiPbSn.)

646. RAMANN, E., Zersetzbarkeit des Wassers durch metallisches Eisen. *Ber.* **14** (81), 1433; *JB.* (81), 300. (FeHg.)

647. RAMMELSBERG, C., Über die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen. *Monatsber. Kön. Preuss. Akad. d. Wiss. Berlin* (63), 188; Über einige krystallisierte Zinnhüttenproducte von Schlackenwalde und krystallisierte Legierungen im Allgemeinen. *Pogg. Ann.* **120** (63), 54; *JB.* (63), 239. (AgHg, AgSb, AsNi, AuHg, AuSn, BiTe, CuSn, CuZn, FeSn, NiSb, SbZn, BiCuNi.)

648. RAMMELSBERG, C., Über die mit dem Namen Speise bezeichneten Hüttenproducte. *Pogg. Ann.* **128** (66), 441; *JB.* (66), 215. (AgSb, AsCo, AsCu, AsFe, AsNi, CoSb, CuSb, CuSn, FeSb, NiSb, SbZn, BiCuSb, BiFeSb, BiNiSb.)

649. RAMSAY, W., The molecular weights of the metals. *Journ. Chem. Soc.* **55** (89), 521; *JB.* (89), 140. (AgHg, AlHg, AuHg, BaHg, BiHg, CaHg, CdHg, GaHg, HgK, HgLi, HgMg, HgMn, HgNa, HgPb, HgSb, HgSn, HgTl, HgZn.)

650. RAMSAY, W., The passage of hydrogen through a palladium septum, and the pressure which it produces. *Phil. Mag.* [5] **38** (94), 206; *Beibl.* **19**, 37. (HPd.)

— RAMSAY, s. MOND, RAMSAY und SHIELDS.

651. RAOULT, F., Sur la substitution apparente des métaux à eux-mêmes dans leurs solutions salines. *C. r.* **76** (73), 156. (AuCd, AuSn, AuZn.)

652. RATH, G. VOM, Über eine neue krystallisierte Legierung des Zinks und Calciums. *Pogg. Ann.* **136** (69), 434; *Bull. Soc. Chim.* [2] 12, 248; *JB.* (69), 272. (CaZn.)

653. Rathke, B., Über die Natur des Schwefelselens und der Legierungen. *Ber.* **18** (85), 1534; *JB.* (85), 404. (Allgemeines, SbZn.)

654. Rathke, B., Über krystallisiertes Ferromangan. *Lieb. Ann.* **260** (90), 326; *JB.* (90), 571. (FeMn.)

655. Rayleigh, Lord, The electrical resistance of alloys. *Nature* **54** (96), 154; *Electrician* **37**, 277; *Beibl.* **20**, 887. (Allgemeines.)

656. Regnauld, J., Recherches sur les phénomènes consécutifs à l'amalgamation du zinc, du cadmium et du fer. *C. r.* **51** (60), 778; *JB.* (60), 194. (CdHg, FeHg, HgZn.)

657. Regnauld, J., Nouvelles recherches sur les amalgames métalliques et sur l'origine de leurs propriétés chimiques. *C. r.* **52** (61), 533; *JB.* (61), 318. (BiHg, CoHg, CuHg, FeHg, HgNi, HgPb, HgSb, HgSn, HgZn.)

658. Regnauld, J., Recherches sur l'amalgame de thallium. *C. r.* **64** (67), 611; *Bull. Soc. Chim.* [2] **8**, 169; *Journ. prakt. Ch.* **101**, 255; *JB.* (67), 275. (HgTl.)

659. Regnault, V., Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et des corps composés. 2-ème mémoire. *Ann. chim. phys.* [3] **1** (41), 129; *Pogg. Ann.* **53**, 60, 243. (BiSn, HgPb, HgSn, PbSb, PbSn, BiPbSn, BiSbSn, BiSbSnZn.)

660. Reich, F., Beiträge zur Geschichte des Bleies. *Journ. prakt. Ch.* **78** (59), 328; *JB.* (59), 201. (CuPb, FePb, PbZn.)

661. Reichardt, Über die elektrischen Eigenschaften der Legierungen von Kupfer und Kobalt. Bestimmung der Leitfähigkeit und des thermoelektrischen Verhaltens von Kupfer-Kobaltlegierungen. *Drudes Ann.* **6** (1901), 832. (CoCu.)

662. Reinders, W., Über die Legierungen von Antimon und Zinn. *Z. anorg. Ch.* **25** (1900), 113; *CB.* (1900) II, 709. (SbSn.)

663. Reinders, W., Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht, und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält. *Z. physik. Ch.* **42** (1902), 225; *CB.* (1903) I, 215. (Allgemeines.)

664. Renesse, J. van, Over het koperwaterstof van Wurtz. *Maandblad voor Natuurwet. Amsterdam* **3** (72—73), 53. (CuH.)

665. Reuter, M., Über Amalgampotentiale. *Z. f. Elektroch.* **8** (1902), 801; *CB.* (1902) II, 1290. (HgK, HgNa.)

— Rice, s. Bartlett.

666. Richards, J. W., The commercial valuation of lead-tin and lead-antimony alloys. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **16** (94), 541; *CB.* (94) II, 539. (PbSb, PbSn.)

667. Richards, Percy, Action of mercury salts on aluminium. *Chem. News* **74** (96), 30; *JB.* (97), 804. (AlHg.)

668. Richards, T. W., und Lewis, G., Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und Cadmiumamalgams. *Z. physik. Ch.* **28** (99), 1; *CB.* (99) I, 582. (CdHg, HgZn.)

669. Richardson, W., The magnetic properties of the alloys of iron and aluminium. Part I. *Phil. Mag.* [5] **49** (1900), 121; *Beibl.* **24**, 1169. (AlFe.)

670. Richardson, W., und Laws, C., On some interesting changes in the magnetic condition of an alloy of nearly pure iron and aluminium (2.42 %) due to successive heatings and coolings. *Phil. Mag.* [6] **1** (1901), 296; *Beibl.* **25**, 536. (AlFe.)

671. Richardson, W., und Lownds, L., The magnetic properties of the alloys of cast-iron and aluminium. Part II. *Phil. Mag.* [6] **1** (1901), 601; *Beibl.* **25**, 612. (AlFe.)

672. Riche, A., Recherches sur les alliages métalliques. *C. r.* **55** (62), 143; *JB.* (62), 111. (BiPb, BiSn, PbSb, PbSn.)

673. Riche, A., Recherches sur les alliages. *C. r.* **67** (68), 1138; **69** (69), 343; *JB.* (68), 269; (69), 1017. (CuSn.)

674. Riche, A., Note sur le bronze des instruments sonores. *C. r.* **69** (69), 985; *JB.* (69), 1017. (CuSn.)

675. Riche, A., Recherches sur les alliages. *Ann. chim. phys.* [4] **30** (73), 351; *Dingl. Polyt. Journ.* **213**, 150, 342, 514; **214**, 153, 243, 305; *JB.* (74), 1071. (AlCu, CuFe, CuSn, CuZn, CuNiZn.)

676. Riche, A., Recherches sur les alliages de l'aluminium. *Journ. de pharm. et de chim.* [6] **1** (95), 5; *CB.* (95) I, 321. (AlSn.)

677. Rieffel, Mémoire sur les combinaisons chimiques de cuivre avec l'étain, et sur leurs mélanges entre elles, constituant les alliages non chimiques de ces deux métaux. *C. r.* **37** (53), 450; *Journ. prakt. Ch.* **60**, 370; *JB.* (53), 376. (CuSn.)

678. Rieth, R., und Beilstein, F., Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Zinkäthyls. *Lieb. Ann.* **123** (62), 245; *JB.* (62), 397. (NaZn.)

679. Rieth, R., und Beilstein, F., Über die Darstellung des Zinkäthyls. *Lieb. Ann.* **126** (63), 248; *JB.* (63), 477. (NaZn.)

680. Rietzsch, A., Über die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Phosphor und Kupfer-Arsen. *Dissert. Leipzig* (1900); *Drudes Ann.* **3** (1900), 403. (AsCu.)

681. Righi, A., Influence de la chaleur et du magnétisme sur la résistance électrique du bismuth. *Journ. de phys.* [2] **3** (84), 355; *Beibl.* **8**, 858. (BiSn.)

682. Riley, J., Über Legierungen des Nickels und Eisens. *Berg- und Hüttenm. Ztg.* **49** (90), 161; *CB.* (90) I, 990. (FeNi.)

683. Robb, W., Über das galvanische Verhalten der Amalgame des Zinkes und des Cadmiums. *Wied. Ann.* **20** (83), 798; *JB.* (83), 207. (CdHg, HgZn.)

684. Roberts, W. C., On the preparation of standard trial plates, to be used in verifying the composition of the coinage. *Journ. Chem. Soc.* **27** (74), 197. (AgCu, AuCu, AgAuCu.)

685. Roberts, W. C., On the liquation, fusibility, and density of certain alloys of silver and copper. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **23** (75), 481; *Ann. chim. phys.* [5] **13** (78), 111; *JB.* (75), 228. (AgCu.)

686. Roberts, W. C., Note on the examination of certain alloys by the aid of the induction-balance. *Phil. Mag.* [5] **8** (79), 57; *Beibl.* **3**, 647. (AgAu, CuSn, PbSn.)

687. Roberts, W. C., On an analogy between the conductivity for heat and the induction-balance effect of copper-tin alloys. *Phil. Mag.* [5] **8** (79), 551; *Chem. News* **40**, 238; *Beibl.* **4**, 138. (CuSn.)

688. Roberts, W. C., The results obtained in repeating the experiments of M. W. Spring. *Chem. News* **45** (82), 231; *Beibl.* **6**, 637. (BiCdPb.)

689. Roberts, W. C., On a case of rapid diffusion of molten metals. *Report Brit. Assoc.* (83), 402. (AgBi, AgPb, AuBi, AuPb, CuSb.)

690. Roberts, W. C., On the mobility of gold and silver in molten lead. *Report Brit. Assoc.* (83), 464; *Beibl.* **10**, 675. (AgBi, AgPb, AuBi, AuPb, CuSb.)

691. Roberts-Austen, W. C., On certain mechanical properties of metals considered in relation to the periodic law. *Phil. Trans.* **179** (88), 339; *JB.* (88), 6. (AgAu, AlAu, AuBi, AuCd, AuCu, AuIn, AuK, AuLi, AuMn, AuPb, AuPd, AuRh, AuSb, AuSn, AuTe, AuTl, AuZn.)

692. Roberts-Austen, W. C., Some curious properties of metals and alloys. *Proc. Roy. Instit. of Great Brit.* **12** (87—89), 367; *Chem. News* **58** (88), 235; *JB.* (88), 2653. (Allgemeines.)

693. Roberts-Austen, W. C., Alloys. **Journ. Soc. of Arts* **36** (89), 1111, 1125, 1137; *Monit. scient.* [4] **3** (89), 641; *Journ. Soc. Chem. Industry* **8**, 120; *JB.* (89), 2626. (Allgemeines.)

694. Roberts-Austen, W. C., The properties of alloys. First report to the Alloys Research Committee. *Proc. Instit. Mechan. Engin.*

(91), 543; *Engineering* **52** (91), 528, 548, 579. (Allgemeines, AgCu, AlAu, AuBi, AuMn, AuPb, AuPt.)

695. Roberts-Austen, W. C., On certain properties of metals considered in relation to the periodic law. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **49** (90—91), 347; *Ann. chim. phys.* [6] **26** (92), 84; *JB.* (91), 101; (92), 36. (AlAu, AuPb.)

696. Roberts-Austen, W. C., On the melting points of the gold-aluminium series of alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **50** (92), 367; *JB.* (92), 326. (AlAu, AuSn, CuSn.)

697. Roberts-Austen, W. C., Metals at high temperatures. *Proc. Roy. Instit. of Great Brit.* **13** (90—92), 502; *Nature* **45** (92), 534; *Beibl.* **16**, 720. (AlAu.)

698. Roberts-Austen, W. C., Alloys. Second report to the Alloys Research Committee. *Proc. Instit. Mechan. Engin.* (93), 102; *Engineering* **55** (93), 608, 629, 659, 686. (Allgemeines, AsCu, BiCu, CrFe, CuSb, BiPbSn.)

699. Roberts-Austen, W. C., Alloys. Third report to the Alloys Research Committee. Appendices, s. Gibb, Stansfield. *Proc. Instit. Mechan. Engin.* (95), 238; *Engineering* **59** (95), 742. (Allgemeines, AlCu, AlFe, AsCu, BiCu, CuK, CuNi, CuTe, CuZn, HgLi, HgNa.)

700. Roberts-Austen, W. C., The rarer metals and their alloys. *Proc. Roy. Instit. of Great Brit.* **14** (93—95), 497.; *Beibl.* **20** (96), 72. (AlCu, CrFe, FeNi, CuNiW.)

701. Roberts-Austen, W. C., On the diffusion of metals. *Phil. Trans.* **187** A (96), 383; *JB.* (96), 23. (AgAu, AgSn, AuBi, AuPb, AuSn, HgK, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn, PbPt, PbRh, PbSn.)

702. Roberts-Austen, W. C., Note on Mr. W. J. Humphreys' paper on the solution and diffusion of certain metals in mercury. **Proc. Chem. Soc.* (96), 19. Nov.; *Chem. News* **74**, 289; *CB.* (97) I, 159. (AgHg, CuHg, HgZn.)

703. Roberts-Austen, W. C., Alloys. Fourth report to the Alloys Research Committee. *Proc. Instit. Mechan. Engin.* (97), 31; *Engineering* **63** (97), 220, 253. (Allgemeines, AgSn, AuBi, AuPb, AuSn, CuPb, CuZn, PbPt, PbRh, PbSn, CuFeZn.)

704. Roberts-Austen, W. C., On surfusion in metals and alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **63** (98), 447; *CB.* (98) II, 572. (AgAu, AgCd, AgCu, CuSb, PbSn.)

705. Roberts-Austen, W. C., Alloys. Fifth report to the Alloys Research Committee. *Proc. Instit. Mechan. Engin.* (99), 35; *Engineering* **67** (99), 210, 259, 294. (Allgemeines, FeH.)

706. ROBERTS-AUSTEN, W. C., On the diffusion of gold in solid d at the ordinary temperature. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **67** (1900), 1; *CB.* (1900) II, 1148. (AuPb.)

707. ROBERTS-AUSTEN, W. C., und ROSE, T. KIRKE, On certain)perties of the alloys of the gold-copper series. *Proc. Roy. Soc. Lond.* (1900), 105; *Chem. News* **81**, 241; *CB.* (1900) II, 1148. (AgCu, ıCu.)

708. ROBERTS-AUSTEN, W. C., und ROSE, T. KIRKE, On certain)perties of the alloys of the gold-silver series. *Proc. Roy. Soc. Lond.* (1903), 161; *Chem. News* **87**, 1; *CB.* (1903) I, 278. (AgAu.)

— ROBERTS-AUSTEN, s. OSMOND.

709. ROCHE, D., Note sur les alliages d'aluminium et d'antimoine sur l'antimoniure d'aluminium. *Monit. scient.* [4] **7** (93), 269; *JB.* 3), 521. (AlSb.)

710. RÖSSLER, C., Über die Tellurverbindungen des Platins. *Z. org. Ch.* **15** (97), 405; *CB.* (98) I, 313. (PtTe.)

711. RÖSSLER, F., Synthese einiger Erzmineralien und analoger ıtallverbindungen durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in ıchmolzenen Metallen. *Z. anorg. Ch.* **9** (95), 31; *CB.* (95) II, 179. gSe, AsPd, AsPt, AuBi, AuSb, BiNi, BiPd, BiPt, BiSe, CuSe, NiSb, Se, PdSb, PdSe, PtSb, PtSe, BiCuSe.)

712. RÖSSLER, H., Über das Verhalten des Rhodiums in Edelmetall-ierungen. *Chemiker-Ztg.* **24** (1900), 733; *CB.* (1900) II, 717. (AgIr, Pt, AgRh, AuRh, BiRh.)

713. ROLLMANN, Über die Stellung von Legierungen und Amal-men in der thermoelektrischen Spannungsreihe. *Pogg. Ann.* **83** (51), ; **84** (51), 275; **89** (53), 90; *JB.* (51), 284; (53), 291. (BiHg, Pb, BiSb, BiSn, BiZn, HgZn, PbSb, PbSn, PbZn, SbSn, SbZn, SnZn.)

— ROMANOFF, s. SPRING.

714. ROOZEBOOM, H. BAKHUIS, Sur les combinaisons des métaux alins avec l'ammoniaque. *C. r.* **110** (90), 134; *JB.* (90), 527. ($NaNH_3$.)

715. ROOZEBOOM, H. BAKHUIS, Erstarrungspunkte der Mischkrystalle eier Stoffe. *Z. physik. Ch.* **30** (99), 385; *CB.* (1900) I, 7. (Allmeines.)

716. ROOZEBOOM, H. BAKHUIS, Umwandlungspunkte bei Misch-ystallen. *Z. physik. Ch.* **30** (99), 413; *CB.* (1900) I, 8. (Allgemeines.)

717. ROOZEBOOM, H. BAKHUIS, Eisen und Stahl vom Standpunkte r Phasenlehre. *Z. physik. Ch.* **34** (1900), 437. (Allgemeines.)

718. ROOZEBOOM, H. BAKHUIS, Cadmiumamalgamen. *Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wis-en natuurk. Afd.* **10** (1901—1902), 3; *Beibl.* **25**, 777. (CdHg.)

719. ROSE, G., Legierung von Zink mit 4°/₀ Natrium. *Z. Deutsch. Geolog. Ges.* **16** (64), 360. (NaZn.)

720. ROSE, T. KIRKE, Note on liquation in crystalline standard gold. *Journ. Chem. Soc.* **67** (95), 552; *CB.* (95) II, 155. (AgAuCu.)

— ROSE, T. KIRKE, s. ROBERTS-AUSTEN.

721. ROSENFELD, M., Notizen über Natrium. *Ber.* **24** (91), 1658; *JB.* (91), 375. (HgNa, KNa.)

722. ROUTLEDGE, R., On the composition of ammonium amalgam. *Chem. News.* **26** (72), 210; *JB.* (72), 188. ($HgNH_3$.)

723. RUDBERG, F., Über eine allgemeine Eigenschaft der Metalllegierungen. **Kongl. Svenska Vetensk. Acad. Handling.* (29), 157; *Pogg. Ann.* **18** (30), 240; Sur la chaleur latente du plomb et de l'étain fondus, et sur une propriété générale des alliages métalliques. *Ann. chim. phys.* [2] **48** (31), 353; *Berzel.* (31), 93. (BiPb, BiSn, BiZn, PbSn, SnZn).

724. RUDBERG, F., Über die von Hrn. Dr. Erman jun. gemachten Bemerkungen hinsichtlich der Ursache des mehrmaligen Stillstehens eines Thermometers in flüssigen, bis zum Erstarren erkaltenden Metalllegierungen. *Pogg. Ann.* **21** (31), 317. (Allgemeines.)

725. RUDBERG, F., Über die Wärmemengen in Metallgemischen. *Pogg. Ann.* **71** (47), 460; *JB.* (47—48), 70. (BiCd, BiPb, BiSn, CdSn, PbSn, PbSnZn.)

726. RUDELOFF, Die Eigenschaften von Nickel-Eisen- und Nickel-Eisen-Kohlenstofflegierungen. * *Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleifses* (96), 65; (98); 327; (1902), 81; *Stahl und Eisen* **22** (1902), 1287; *CB.* (1903) I, 100. (FeNi.)

— RUE, s. DE LA RUE.

S.

727. SABINE, R., Some remarks on a paper by Dr. A. Matthiessen, F. R. S., and C. Vogt, Ph. D., „On the influence of traces of foreign metals on the electric conducting power of mercury“. *Phil. Mag.* [4] **23** (62), 457. (AgHg, AuHg, BiHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

728. SACK, M., Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation. *Dissert. Karlsruhe* (1903); *Z. anorg. Ch.* **34** (1903), 286. (HgNa, NaPb, NaPt, NaSn, NaZn.)

— SACK, s. HABER.

— SAINTE-CLAIRE DEVILLE, s. DEVILLE.

729. SARGENT, CH., The production of alloys of tungsten and of molybdenum in the electric furnace. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 783; *CB.* (1901) I, 249. (BiMo, BiW, CoMo, CoW, CrMo, CrW, CuW, MnMo, MoNi, NiW.)

730. SAUVEUR, A., The microstructure of steel and the current theories of hardening. *Trans. Amer. Instit. Mining Engin.* **26** (96), 863; *Österr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen* **46** (96), 177, 195, 212, 230, 246, 288, 319; *CB.* (98) I, 1078, 1079, 1080, 1212; (98) II, 70, 71, 229. (Allgemeines.)

731. SCHEEL, K., Über Nickelstahl. *Z. f. comprim. und flüssige Gase* **1** (98), 208; *Beibl.* **22**, 539. (FeNi.)

— SCHERTEL, s. ERHARD.

732. SCHLOSSBERGER, J., und FRESENIUS, R., Über die vermeintlichen Verbindungen des Wasserstoffs mit Eisen, Wismuth und Schwefelarsen. *Lieb. Ann.* **51** (44), 413; *Berzel.* (46), 134. (BiH, FeH.)

733. SCHNEIDER, L., Ein Beitrag zur Kenntnis der Wolframeisenlegierungen. *Österr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen* **33** (85), 257; *Stahl und Eisen* **5** (85), 332. (FeW.)

734. SCHÖLLER, A., Zur Theorie der Bildung von Amalgamen der Alkalimetalle. *Z. f. Elektroch.* **5** (98), 259; *CB.* (99) I, 16. (BaHg, HgNa.)

735. SCHÖNBEIN, C., Notiz über das Ammoniumamalgam. *Pogg. Ann.* **49** (40), 210; *Berzel.* (42), 92. ($HgNH_3$.)

736. SCHOOR, W., Sur l'hydrure cuivreux. *Arch. Néerland.* **12** (77), 96; *JB.* (77), 273. (CuH.)

737. SCHRADER, E., Studien über die Structur der Legierungen. 1. Teil. *Programm Realgymnas. Insterburg* (89); *Beibl.* **13**, 451. (Allgemeines, CdSn.)

738. SCHRADER, E., Studien über die Structur der Legierungen. 2. Teil. *Programm Realgymnas. Insterburg* (90); *Beibl.* **14**, 581. (Allgemeines, CdSn.)

739. SCHÜRGER, J., Über das Calciumamalgam. *Z. anorg. Ch.* **25** (1900), 425; *CB.* (1901) I, 247. (CaHg.)

740. SCHÜTZENBERGER, P., Sur un radical métallique. *C. r.* **98** (84), 985; *Journ. prakt. Ch.* [2] **29**, 304; *JB.* (84), 459. (PtSn.)

741. SCHÜZ, L., Über die specifische Wärme von leicht schmelzbaren Legierungen und Amalgamen. *Wied. Ann.* **46** (92), 177; *JB.* (92), 302. (CdSn, HgK, HgNa, HgPb, HgSn, HgZn, BiPbSn, BiCdPbSn.)

— Schukareff, s. Louguinine.

742. Schulze, F., Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz. *Drudes Ann.* **9** (1902), 555; *CB.* (1902) II, 1291. (BiPb, BiSn, SnZn.)

743. Schumann, J., Untersuchungen von Amalgamen. *Dissert. Erlangen* (91); *Wied. Ann.* **43** (91), 101; *JB.* (91), 128. (AgHg, AlHg, BaHg, BiHg, CdHg, CoHg, CuHg, FeHg, HgK, HgMg, HgMn, HgNa, HgNi, HgPb, HgPt, HgSb, HgSn, HgZn.)

744. Seebeck, T., Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. *Abhandl. Kön. Preuss. Akad. d. Wiss. Berlin, Phys.-Classe* (22—23), 265; *Pogg. Ann.* **6** (26), 148. (AgCu, BiCu, BiHg, BiK, BiPb, BiSb, BiSn, BiZn, CuFe, CuK, CuNi, CuSb, CuSn, CuZn, FeZn, KSb, PbSb, SbSn, SbZn, BiPbSn, CuNiZn, BiHgPbSn.)

745. Seebeck, T., Über die magnetische Polarisation verschiedener Metalle, Alliagen und Oxyde zwischen den Polen starker Magnetstäbe. *Pogg. Ann.* **10** (27), 203. (AgCu, AgFe, AgPb, AgSn, CuFe, CuNi, FeSb, FeSn, FeZn, NiSb, NiSn, NiZn, CuFeZn.)

746. Seely, C., Ammonium amalgam and hydrogenium. **Amer. Gas-Light Journ.* (70); *Chem. News* **21** (70), 265; *JB.* (70), 264. ($HgNH_3$.)

747. Seely, C., On ammonium and the solubility of metals without chemical action. *Chem. News* **23** (71), 169; *JB.* (71), 231. (HgK, HgLi, HgNa, $HgNH_3$, HgRb.)

748. Self, E., Aluminium and its alloys; with experimental investigations. *Journ. Frankl. Instit.* **123** (87), 209, 313, 388; *Monit. scient.* [4] **1** (87), 1273; *JB.* (87), 2498. (AgAl, AlAu, AlBi, AlCu, AlSn, AlZn.)

749. Senderens, J., Sur un nouveau mode de combinaisons métalliques; alliages du cadmium avec l'argent et le cuivre. *Bull. Soc. Chim.* [3] **15** (96), 1241; *JB.* (96), 520. (AgCd, CdCu.)

750. Serullas, G., Observations physico-chimiques sur les alliages du potassium et du sodium avec d'autres métaux; propriétés nouvelles de ces alliages servant à expliquer les phénomènes de l'inflammation spontanée du pyrophore, et la cause des mouvements du camphre sur l'eau. — Antimoine arsenical dans le commerce. *Journ. de phys., de chim., d'hist. nat. et des arts* **91** (20), 123, 170. (AgK, BiK, CuK, FeK, KPb, KSb, KSn, KZn, NaSb.)

751. Serullas, G., Second mémoire sur les alliages du potassium. *Journ. de phys., de chim., d'hist. nat. et des arts* **93** (21), 115; *Berzel.* (23), 83. (AgK, CuK, KPb, KSb, KSn, KZn.)

752. SERULLAS, G., Moyen d'enflammer la poudre sous l'eau, et divers alliages du potassium. *Ann. chim. phys.* [2] **21** (22), 197; *Berzel.* (24), 124. (BiK, KPb, KSn, AgKSb, CuKSb, FeKSb.)

— SHELDON, s. TROWBRIDGE.

753. SHEPHERD, E., Alloys of lead, tin, and bismuth. *Journ. phys. chemistry* **6** (1902), 519; *CB.* (1903) I, 223. (BiPb, BiSn, PbSn.)

754. SHEPHERD, E., Electromotive force of alloys of tin, lead, and bismuth. *Journ. phys. chemistry* **7** (1903), 15; *CB.* (1903) I, 435. (BiPb, BiSn.)

755. SHEPHERD, E., Electrolytic preparation of sodium amalgam. *Journ. phys. chemistry* **7** (1903), 29; *CB.* (1903) I, 435. (HgNa.)

756. SHIELDS, J., On the nature of „palladium hydrogen." *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **22** (97—99), 169; *Beibl.* **23**, 168. (HPd.)

— SHIELDS, s. MOND, RAMSAY und SHIELDS.

757. SIEMENS, W., Über Widerstandsmaſse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Wärme. *Pogg. Ann.* **113** (61), 91. (AgHg, CuHg, HgSn, HgZn.)

758. SILOW, D., Über die Legierungen. *Z. physik. Ch.* **3** (89), 605; *JB.* (89), 70. (AuPt, BiCd, PbSn.)

759. SMITH, J. T., On the liquation of alloys of silver and copper. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **23** (75), 433. (AgCu.)

— SMITH, s. HAMILTON.

760. SONNENSCHEIN, F., Über das Vorkommen des natürlichen Goldamalgams in Californien. *Z. Deutsch. Geolog. Ges.* **6** (54), 243; *JB.* (54), 807. (AuHg.)

761. SONNENSCHEIN, F., Über eine in einem Hochofen entstandene Legierung von Blei und Eisen. *Z. Deutsch. Geolog. Ges.* **7** (55), 664; Über einige krystallinische Legierungen. *Journ. prakt. Ch.* **67** (56), 168; *JB.* (56), 393, 395. (CdNa, FePb.)

762. SOUZA, E. DE, Zur Kenntnis der Amalgame. *Ber.* **8** (75), 1616; *JB.* (75), 224. (AgHg, AuHg.)

763. SOUZA, E. DE, Vorläufige Mitteilung aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich von MERZ. *Ber.* **9** (76), 1050; *JB.* (76), 281. (AgHg, AuHg, CuHg, HgK, HgNa, HgPb.)

764. SPADAVECCHIA, G., Influenza del magnetismo sulle proprietà termoelettriche del bismuto e delle sue leghe. *Nuovo Cim.* [4] **9** (99), 432; *Beibl.* **23**, 664. (BiSn.)

765. SPERRY, Note on the desintegration of an alloy of nickel and aluminium. *Trans. Amer. Instit. Mining Engin.* **29** (99), 280, 1029. (AlCr, AlFe, AlMn, AlNi, AlSn, FeMn.)

766. Spiller, J., The platinum-silver alloys; their solubility in nitric acid. *Proc. Chem. Soc.* **13** (97), 118; *JB.* (97), 1013. (AgPt.)

767. Spring, W., Sur la dilatation, la chaleur spécifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de la capacité des atomes des corps simples et composés pour la chaleur. *Bull. Acad. Roy. Belg. Bruxelles* [2] **39** (75), 548; *Ann. chim. phys.* [5] **7** (76), 178; *JB.* (76), 74. (BiPbSn, BiCdPbSn.)

768. Spring, W., Bildung von Legierungen durch Druck. *Ber.* **15** (82), 595; *JB.* (82), 1356. (CuZn, BiCdSn, BiPbSn.)

769. Spring, W., Bildung von Arseniden durch Druck. *Ber.* **16** (83), 324; *Bull. Acad. Roy. Belg. Bruxelles* [3] **5** (83), 229; *JB.* (83), 28. (AgAs, AsCd, AsCu, AsPb, AsSn, AsZn.)

770. Spring, W., Beitrag zur Kenntnis der Massenwirkung. *Ber.* **18** (85), 344; *JB.* (85), 16. (KPt, NaPt.)

771. Spring, W., Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain. *Bull. Acad. Roy. Belg. Bruxelles* [3] **11** (86), 355; *Bull. Soc. Chim.* [2] **46** (86), 255; *JB.* (86), 193. (PbSn.)

772. Spring, W., Sur l'apparition, dans l'état solide, de certaines propriétés charactéristiques de l'état liquide ou gazeux des métaux. *Bull. Acad. Roy. Belg. Bruxelles* [3] **28** (94), 23; *Z. physik. Ch.* **15** (94), 65; *CB.* (94) II, 831. (AlCu, BiCu, BiPb, CdCu, CuPb, CuSb, CuSn, CuZn, FeZn, PbSb, PbSn, PbZn.)

773. Spring, W., und Romanoff, L., Über die Löslichkeit von Blei und Wismuth in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur. *Z. anorg. Ch.* **13** (96), 29; *CB.* (96) II, 858. (BiZn, PbZn.)

774. Stansfield, A., The pyrometric examination of the alloys of copper and tin. Appendix 2 to third report to the Alloys Research Committee by Roberts-Austen. *Proc. Instit. Mechan. Engin.* (95), 269; *Engineering* **59** (95), 811. (CuSn.)

775. Stead, J., Micro-chemical examination of lead-antimony, tin-antimony, tin-arsenic alloys etc. *Journ. Soc. Chem. Industry* **16** (97), 200; *CB.* (97) I, 1178. (AsSn, BiCu, BiTe, PbSb, SbSn.)

776. Stead, J., Micro-chemical examination of lead-antimony, tin-antimony, tin-arsenic alloys etc. Part. II. *Journ. Soc. Chem. Industry* **16** (97), 506; *CB.* (97) II, 382. (CuSn, PbSb, SbSn.)

777. Stead, J., Microstructure of alloys. Part III. *Journ. Soc. Chem. Industry* **17** (98), 1111; *CB.* (99) I, 472. (CuSb, CuSn, SbSn.)

778. Steinmann, E., Sur les propriétés thermo-électriques de divers alliages. *C. r.* **130** (1900), 1300; *Beibl.* **24**, 819. (AlCu, CuSn, CuZn, FeNi, IrPt, CuNiZn.)

779. STEINMETZ, CH., Das Gesetz der magnetischen Hysteresis und rwandte Phänomene des magnetischen Kreislaufes. *Elektrotechn. Zeitschr.* 3 (92), 563. (FeHg.)

— STEVENS, s. TROWBRIDGE.

780. STORER, FRANK H., On the alloys of copper and zinc. *Mem. ner. Acad.* [New Ser.] 8 (61), 27; *Chem. News* 2 (60), 303; 3 (61), :, 37, 51, 70, 149, 164; *Journ. prakt. Ch.* 82, 239; *JB.* (60), 191. uZn.)

781. STROUHAL, V., und BARUS, C., Das Wesen der Stahlhärtung m elektrischen Standpunkte aus betrachtet, besonders im Anschlufs an s entsprechende Verhalten einiger Silberlegierungen. *Abhandl. Kön. ihm. Ges. d. Wiss., math.-nat. Kl.* [6] 12 (84), No. 14; *Beibl.* 9, 353; ?. (85), 255. (AgAu, AgCu, AgPt, AgZn.)

782. STYFFE, KNUT, Nickel und dessen wichtigste Legierungen. *sterr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen* 42 (94), 307, 324, 340, 354; :. (94), 627. (CuNi, FeNi.)

783. SUNDELL, A., Untersuchung über die elektromotorischen und rmo-elektrischen Kräfte einiger Metalllegierungen beim Contakt mit ipfer. *Pogg. Ann.* 149 (73), 144; *JB.* (73), 121. (BiSb, BiSn, NiZn.)

784. SVANBERG, A., und SVANBERG, L., Versuche über die Errungspunkte ternärer Legierungen aus Zinn, Blei und Zink. **Kongl. enska Vetensk. Acad. Handling.* (30), 205; *Pogg. Ann.* 26 (32), 280; *rzel.* (32), 126. (PbSnZn.)

785. SZARVASY, E., und MESSINGER, C., A new compound of arsenic and urium. *Journ. Chem. Soc.* 75 (99), 597; *CB.* (99) II, 85. (AsTe.)

T.

786. TAMMANN, G., Zur Konstitution der Legierungen. *Z. physik.* 3 (89), 441; *JB.* (89), 138. (AgNa, AuHg, AuNa, BiHg, CdHg, Ta, HgK, HgNa, HgPb, HgSn, HgTl, HgZn, KNa, NaPb, NaPd, n, NaTl.)

787. TARUGI, N., Sull' amalgama di platino e sua applicazione nella ica analitica. *Gazz. Chimica Italiana* 26 (96) I, 425; *CB.* (96) 341. (HgPt.)

788. TAYLER, J., The heat of formation of alloys. *Phil. Mag.* [5] 1 900), 37; *Beibl.* 24, 988. (BiPb, HgZn, PbSn, PbZn, SnZn.)

789. TAYLOR, H., On the causes of the variation in the tempere-coefficient of the alloys of platinum and silver. *Report Brit. Assoc.* , 431; *Beibl.* 7, 34. (AgPt.)

— Taylor, s. Hockin.

790. Terreil, Sur quelques propriétés et un mode de préparation des alliages de manganèse. *Bull. Soc. Chim.* [2] **21** (74), 289; *JB.* (74), 269. (AlMn, MgMn.)

— Thénard, s. Gay Lussac.

791. Thoma, M., Über die Absorption von Wasserstoff durch Metalle. *Z. physik. Ch.* **3** (89), 69; *JB.* (89), 342. (AgH, AlH, AuH, CuH, FeH, HNi, HPb, HPd, HSn, HZn.)

— Thompson, C., s. Wright.

— Thompson, C., s. Wright, Thompson und Leon.

792. Thompson, S., Note on the electrodeposition of alloys and on the electromotive forces of metals in cyanide solutions. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **42** (87), 387; *JB.* (87), 319. (CuZn.)

793. Thomson, Th., On the melting points of alloys of lead, tin, bismuth, and zinc. *Proc. Philos. Soc. Glasgow* **1** (41—44), 77; *Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleifses* **27** (48), 45; *JB.* (47—48), 1040. (BiPb, BiSn, PbSb, PbSn, SbSn, SnZn.)

794. Thurston, R. H., Report on a preliminary investigation of the properties of the copper-tin alloys, made under the direction of the committee on metallic alloys, United States board to test iron, steel, and other metals. Appendix: Selected papers on the metallic alloys: Thurston, Note on the resistance of materials; Thurston, Note on the resistance of materials, as affected by flow and by rapidity of distortion; Thurston, The rate of set of metals subjected to strain for considerable periods of time; Discussion at the 7-th annual convention. Flexure of beams; Earlier researches on the properties of the metallic alloys; List of authorities; Wertheim, Researches on the elasticity and tenacity of the alloys; Riche, Researches on the metallic alloys; Riche, Researches on the alloys. — *Washington* (1879). (Allgemeines, CuSn.)

795. Thurston, R. H., The materials of engineering. Part III. Non-ferrous metals and alloys. *New York* (1884). (AlCu, BiCu, CdCu, CuFe, CuHg, CuMn, CuNi, CuPb, CuSb, CuSn, CuZn, FeMn, IrPt, PbSb, PbSn, SbSn, SnZn, BiCuSb, BiPbSb, BiPbSn, CuFeSn, CuFeZn, CuNiZn, CuPbSn, CuSnZn, PbSbSn, SbSnZn.)

796. Thurston, R. H., A treatise on brasses, bronzes, and other alloys. **New York* (1893). (Allgemeines?, CuSn, CuZn.)

797. Tissier, C., Note sur l'amalgamation et la dorure de l'aluminium. *C. r.* **49** (59), 54; *JB.* (59), 143. (AlHg.)

798. Tissier, C., Über Metalllegierungen, mit besonderer Berücksichtigung des Aluminiums. **Technologiste* (62), 348; *Dingl. Polyt. Journ.* **166** (62), 427; *JB.* (62), 656. (Allgemeines, AlCu, AlCuSn.)

799. Tissier, C., und Tissier, A., Note sur les alliages d'aluminium. *C. r.* **43** (56), 885; *JB.* (56), 342. (AgAl, AlAu, AlBi, AlCu, AlFe.)

800. Tivoli, D., Sopra l'arseniuro di oro. *Rend. R. Accad. Scienze dell' Istit. di Bologna* (86), 105; *JB.* (87), 610. (AsAu.)

801. Tomlinson, H., The effect of mechanical stress and of magnetisation on the physical properties of alloys of iron and nickel and of manganese steel. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **56** (94), 103; *Beibl.* **18**, 952. (FeMn, FeNi.)

802. Troost, L., und Hautefeuille, P., Note sur le palladium hydrogéné. *C. r.* **78** (74), 686; *JB.* (74), 294. (HPd.)

803. Troost, L., und Hautefeuille, P., Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux. *C. r.* **78** (74), 807; *Ann. chim. phys.* [5] **2** (74), 273; *Dingl. Polyt. Journ.* **214**, 236; *JB.* (74), 238. (HK, HNa, HPd.)

804. Troost, L., und Hautefeuille, P., Densité de l'hydrogène combiné aux métaux. *C. r.* **78** (74), 968; *JB.* (74), 238. (HK, HNa, HPd.)

805. Troost, L., und Hautefeuille, P., Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux, et la décomposition de l'eau par le fer. *C. r.* **80** (75), 788; *JB.* (75), 187. (CoH, FeH, HNi.)

806. Trowbridge, J., und Sheldon, S., The magnetism of nickel and tungsten alloys. *Sill. Amer. Journ. of Science* [3] **38** (89), 462; *Chem. News* **60**, 312; *JB.* (89), 308. (NiW.)

807. Trowbridge, J., und Stevens, E., On the electromotive force of alloys. *Proc. Americ. Acad.* **18** (83), 221; *Phil. Mag.* [5] **16** (83), 435; *JB.* (83), 207. (CuZn, PbSn.)

— Twitchell, s. Norton.

V.

808. Valenciennes, A., Note sur le cobalt, le manganèse et leurs alliages avec le cuivre. *C. r.* **70** (70), 607; *Dingl. Polyt. Journ.* **196**, 516; *JB.* (70), 350. (CoCu, CuMn.)

— Van der Burg, s. Burg.

809. Vauquelin, Mémoire sur l'iridium et l'osmium, métaux qui se trouvent dans le résidu insoluble de la mine de platine, traitée par l'acide nitromuriatique. *Ann. chim. phys.* [1] **89** (14), 237; *Schweigg. Journ.* **24** (18), 55. (AgIr, CuIr, IrPb, IrSn.)

810. VICENTINI, G., Resistenza elettrica delle amalgame di stagno. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [4] **7** (91) I, 258; *Beibl.* **15**, 581; *JB.* (91), 276. (HgSn.)

811. VICENTINI, G., und CATTANEO, C., Resistenza elettrica e coefficiente di contrazione delle amalgame di bismuto. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [4] **7** (91) II, 95; *Beibl.* **15**, 654; *JB.* (91), 276. (BiHg.)

812. VICENTINI, G., und CATTANEO, C., Resistenza elettrica delle amalgame di piombo e di cadmio. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [5] **1** (92) I, 343; *Beibl.* **16**, 676; *JB.* (92), 428. (BiHg, CdHg, HgPb, HgSn.)

813. VICENTINI, G., und CATTANEO, C., Misura della resistenza elettrica dello zinco e dell' antimonio fusi per mezzo di alcune loro leghe. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [5] **1** (92) I, 383; *Beibl.* **16**, 754; *JB.* (92), 428. (CdZn, HgZn, PbSb, SnZn.)

814. VICENTINI, G., und CATTANEO, C., Sulla resistenza elettrica di alcune leghe e metodo indiretto di misura della resistenza elettrica di un metallo fuso. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [5] **1** (92) I, 419; *Beibl.* **16**, 754; *JB.* (92), 430. (BiSn, PbSn.)

815. VICENTINI, G., und OMODEI, D., Sulla dilatazione termica delle leghe di piombo e stagno allo stato liquido. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [4] **3** (87) II, 235, 294, 321; *Beibl.* **12**, 177; *JB.* (87), 225; (88), 319. (PbSn.)

816. VICENTINI, G., und OMODEI, D., Sulla dilatazione termica di alcune leghe binarie allo stato liquido. *Rend. R. Accad. Lincei Roma* [4] **4** (88) I, 718, 805; [4] **4** (88) II, 19, 39, 75; *Beibl.* **13**, 148. (BiCd, BiPb, BiSn, CdSn, CdZn, PbSb.)

817. VINCENT, C., Présence du tellure dans des lingots d'argent américains. *Bull. Soc. Chim.* [3] **27** (1902), 23; *CB.* (1902) I, 521. (AgTe.)

818. VOEGELEN, E., Über Germaniumwasserstoff. *Z. anorg. Ch.* **30** (1902), 325; *CB.* (1902) I, 1195. (GeH.)

819. VOGEL, A., Über eine Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung der Metalle unter sich, und über Arsenik-Wasserstoffgas. *Journ. prakt. Ch.* **6** (35), 343; *Berzel.* (37), 99. (AsZn.)

820. VOGEL, A., Über die spontane Zersetzung einer Bleilegierung. **Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. München* (72), Heft 2; *Neues Repert. f. Pharm.* **22** (73), 471; *JB.* (73), 276. (BiPb.)

— VOGT, s. MATTHIESSEN.

— VOM RATH, s. RATH.

— VON DER PLANITZ, s. PLANITZ.

W.

821. WAGNER, R., Über eine Legierung des Kaliums mit dem Natrium. *Journ. prakt. Ch.* **55** (52), 489; *JB.* (52), 357. (KNa.)

822. WAHL, W., Observations on ferro-tungsten. *Journ. Frankl. Instit.* **134** (92), 470; *JB.* (93), 583. (FeW.)

— WAHL, s. GREENE.

823. WALTER, J., Neuerungen in der Herstellung von Metalllegierungen auf elektrolytischem Wege. *Z. f. Elektroch.* **3** (97), 385; *JB.* (97), 312. (Allgemeines, AlSn, KPb, NaPb.)

824. WANKLYN und CHAPMAN, On magnesium. *Journ. Chem. Soc.* **19** (66), 141; *JB.* (66), 260. (HgMg.)

— WARING, s. HODGKINSON, WARING und DESBOROUGH.

— WARREN DE LA RUE, s. De LA RUE.

825. WARREN, H., On the decomposition of ammonium chloride by means of an alloy of zinc and iron. *Chem. News* **55** (87), 38; *JB.* (87), 400. (FeZn, $HgNH_3$.)

826. WARREN, H., Note on an electrolytic method of preparing metallic alloys. *Chem. News* **64** (91), 302; *JB.* (91), 301. (Allgemeines.)

827. WARREN, H., Magnesium Zinc-Eisen. *Chem. News* **67** (93), 78; *JB.* (93), 471. (FeMgZn.)

828. WEBER, C. L., Über galvanische Leitungsfähigkeit und thermoelektrische Stellung von Amalgamen im Zusammenhang mit der Veränderlichkeit der Structur. *Wied. Ann.* **23** (84), 447; *JB.* (84), 249. (AgHg, BiHg, CdHg, HgPb, HgSn, HgZn.)

829. WEBER, C. L., Über das galvanische Leitungsvermögen von einigen leichtschmelzbaren Metalllegierungen. *Wied. Ann.* **27** (86), 145; *JB.* (86), 250. (BiPbSn, BiCdPbSn.)

830. WEBER, C. L., Über das galvanische Leitungsvermögen von Amalgamen. *Wied. Ann.* **31** (87), 243; *JB.* (87), 299. (BiHg, CdHg, HgPb, HgSn.)

831. WEBER, C. L., Über die Widerstandsänderungen, welche Metalllegierungen beim Schmelzen zeigen. *Wied. Ann.* **34** (88), 576; *JB.* (88), 372. (BiSn, PbSn.)

832. WEBER, R., Über das Verhalten von Zinn-Bleilegierungen gegen Essig. *Dingl. Polyt. Journ.* **232** (79), 153, 264; *JB.* (79), 1098. (PbSn.)

833. WEISS, P., Aimantation des alliages de fer et d'antimoine. *Thèse Paris* No. 890 (96); *Éclairage électrique* **8** (96), 248, 306; *Beibl.* **20**, 795. (FeSb.)

834. WEISS, P., Dissipation de l'énergie dans l'aimantation. *Éclairage électrique* **8** (96) 436. (FeSb.)

— Weith, s. Merz.

835. Weld, F., On the melting point of certain alloys. *Amer. Chem. Journ.* **13** (91), 121; *JB.* (92), 2614. (PbSn, HgPbSn, BiHgPbSnZn.)

836. Wertheim, G., Untersuchungen über die Elasticität. Zweite Abhandlung. Von der Elasticität und Cohäsion der Legierungen. *Pogg. Ann. Ergänzungsband* **2** (48), 73; *Ann. chim. phys.* [3] **12**, 581. (AgCu, AgPb, AgPd, AgSn, AuFe, AuPb, AuPt, BiPb, BiSn, CuPb, CuSn, CuZn, FeSn, PbPt, PbSb, PbSn, PbZn, PtSn, SbSn, SnZn, BiPbSn, CuNiZn, CuSbSn, PbSbSn, PbSnZn.)

837. Wetherill, Ch., Experiments with the ammonium amalgam. *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **40** (65), 160; *Chem. News* **12**, 207; *JB.* (65), 277. ($HgNH_3$.)

838. Wetherill, Ch., On the existence of the (so-called) compound ammonium amalgams. *Sill. Amer. Journ. of Science* [3] **1** (71), 369; *JB.* (71), 232. ($HgNH_3$.)

839. Weyl, W., Über Metallammonium-Verbindungen. *Pogg. Ann.* **121** (64), 601; *JB.* (64), 162. (KNH_3, $NaNH_3$, $HgNaNH_3$.)

840. Weyl, W., Über die Bildung des Ammoniums und einiger Ammoniummetalle. *Pogg. Ann.* **123** (64), 350; *JB.* (64), 164. ($AgNH_3$, $BaNH_3$, $CuNH_3$, HNH_3, $HgNH_3$, KNH_3, $NaNH_3$, NH_3Zn.)

841. Whitehead, C., Tellurium: Its separation from copper residues with notes on some new reactions. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **17** (95), 849; *CB.* (96) I, 85. (AlTe.)

842. Wiedemann, E., Über einige Eigenschaften der Metalllegierungen. *Wied. Ann.* **3** (78), 237. (HgSn, PbSn, SnZn, BiPbSn, BiCdPbSn.)

843. Wiedemann, E., Über die Volumenänderungen von Metallen und Legierungen beim Schmelzen. *Wied. Ann.* **20** (83), 228; *JB.* (83), 50. (BiPb, PbSn.)

844. Wiedemann, G., Über die Leitungsfähigkeit einiger Legierungen für Wärme und Elektricität. *Pogg. Ann.* **108** (59), 393; *JB.* (59), 120. (BiSn, CuZn, BiPbSn.)

845. Wiedemann, G., Die Lehre von der Elektricität. *2. Auflage, Braunschweig,* I (93), 467; II (94), 240. (Allgemeines.)

846. Wiederhold, E., Über Versuche zur Bildung von festem Wasserstoffantimon. *Pogg. Ann.* **122** (64), 487; *JB.* (64), 238. (KSb, SbZn.)

847. Wiesengrund, Über die Vorgänge bei Ausschmelzungen von Blei-Zinnlegierungen. **Dissert. Rostock* (94); *Wied. Ann.* **52** (94), 777; *JB.* (94), 124. (PbSn.)

848. Williams, C. Greville, On the reduction of hydrate of po-sium to the metallic state at the boiling point of caoutchine. *Chem. ws* **3** (61), 21; *Journ. prakt. Ch.* **83**, 128; *JB.* (61), 168. (KNa.)

849. Willows, R., On the variation of the resistance of certain algams with temperature. *Phil. Mag.* [5] **48** (99), 433; *Beibl.* **24**, 5. (CdHg, HgMg, HgSn, HgZn.)

850. Wills, R., Effects of temperature on the magnetic properties iron and alloys of iron. *Phil. Mag.* [5] **50** (1900), 1; *Beibl.* **24**, 70. (AlFe, FeNi, CrFeMn.)

851. Wilm, Th., Über quecksilberhaltige Goldkrystalle. *Z. anorg.* **4** (93), 325; *JB.* (93), 588. (AuHg.)

852. Wilson, E., The physical properties of certain aluminium oys, and some notes on aluminium conductors. *Journ. Instit. Electr. gin.* **31** (1902), 321; *Beibl.* **26**, 1082. (AlCu, AlNi, AlZn, AlCuNi, CuZn, AlFeMn, AlFeNi, AlNiZn.)

— Winkelmann, s. Nies.

853. Winkler, C., Mitteilungen über das Germanium. *Journ. akt. Ch.* [2] **36** (87), 207; *JB.* (87), 459. (GeH.)

854. Winkler, C., Über die Reduction von Sauerstoffverbindungen rch Magnesium. 4. Abhandlung. *Ber.* **24** (91), 873; *JB.* (91), 494. H, HLa, HTh, HZr.)

855. Winkler, C., Über die Reduction von Sauerstoffverbindungen rch Magnesium. Nachtrag. *Ber.* **24** (91), 1966; *JB.* (91), 499. aH, BeH, CaH, HMg, HSr.)

856. Winter, H., Beiträge zur Kenntnis der Amalgame der Alkali-talle. *Dissert. Göttingen* (99); verkürzt: s. Kerp, Böttger, Winter d Iggena. (HgK, HgLi, HgNa, HgRb.)

857. Wislicenus, H., Über „activierte" Metalle (Metallpaare) und Verwendung des activierten Aluminiums zur Reduction in neutraler sung. *Journ. prakt. Ch.* [2] **54** (96), 18; *CB.* (96) I, 772. (Allneines.)

858. Wislicenus, H., und Kaufmann, K., Amalgamiertes Aluminium t Wasser als neutrales Reductionsmittel. *Ber.* **28** (95), 1323; *CB.* 5) II, 151. (AlHg).

859. Wöhler, F., Analyse eines krystallisierten Arsennickels. *Pogg. n.* **25** (32), 302; *Berzel.* (34), 119. (AsNi.)

860. Wöhler, F., Über eine krystallisierte Verbindung von Chrom d Aluminium. *Lieb. Ann.* **106** (58), 118; *Ann. chim. phys.* [3] **53**, 8; *JB.* (58), 159. (AlCr.)

861. WÖHLER, F., Titan-Aluminium. *Lieb. Ann.* **113** (60), 248; *JB.* (60), 129. (AlTi.)

862. WÖHLER, F., Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium. *Lieb. Ann.* **138** (66), 253; *JB.* (66), 188. (AlCa, AlMg.)

863. WÖHLER, F., und MICHEL, F., Über krystallisierte Verbindungen von Aluminium mit Metallen. *Lieb. Ann.* **115** (60), 102; *JB.* (60), 130. (AlFe, AlMn, AlMo, AlNi, AlTi, AlW.)

864. WOOD, B., Fusible metal. *Sill. Amer. Journ. of Science* [2] **30** (60), 271; *Chem. News* **2**, 257; *Dingl. Polyt. Journ.* **158**, 271; *JB.* (60), 684. (BiCdPbSn.)

865. WOOD, B., New fusible alloys: Remarks on determining the melting point of metals. *Journ. Frankl. Instit.* **73** (62), 61; *Dingl. Polyt. Journ.* **164** (108); *JB.* (62), 113. (PbSn, BiCdPb, BiCdPbSn.)

866. WOOD, B., On cadmium. *Chem. News* **6** (62), 135; *Dingl. Polyt. Journ.* **167**, 287; *JB.* (62), 169. (AgCd, AuCd, BiCd, CdCu, CdHg, CdPb, CdPt, CdSb, CdSn, CdZn.)

— WOOD, s. PROUDE.

867. WRIGHT, C. ALDER, On certain aluminium alloys. *Journ. Soc. Chem. Industry* **11** (92), 492; *JB.* (92), 2673. (AlBi, AlPb, AlSb.)

868. WRIGHT, C. A., On certain ternary alloys. Part V. Determination of various critical curves, and their tie-lines and limiting points. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **50** (91—92), 372; *JB.* (92), 37. (AgBiZn, AgPbZn, BiSnZn, PbSnZn.)

869. WRIGHT, C. A., On certain ternary alloys. Part VI. Alloys containing aluminium, together with lead (or bismuth), and tin (or silver). *Proc. Roy. Soc. Lond.* **52** (92—93), 11; *JB.* (92), 37. (AgAlBi, AgAlPb, AgBiZn, AlBiSn, AlPbSn, PbSnZn.)

870. WRIGHT, C. A., On certain ternary alloys. Part VII. Alloys containing zinc, together with lead (or bismuth), and cadmium (or antimony). *Proc. Roy. Soc. Lond.* **52** (92—93), 530. (BiCdZn, BiSbZn, CdPbZn, PbSbZn.)

871. WRIGHT, C. A., On certain ternary alloys. Part VIII. Alloys containing aluminium, cadmium, and tin; aluminium, antimony, and lead; or aluminium, antimony, and bismuth. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **55** (94), 130. (AlBiSb, AlCdSn, AlPbSb.)

872. WRIGHT, C. A., The composition and constitution of certain alloys. *Journ. Soc. Chem. Industry* **13** (94), 1014; *JB.* (94), 125. (AgAl, AgBi, AgCd, AgCu, AgPb, AgSb, AgSn, AgZn, AlBi, AlCd, AlCu, AlPb, AlSb, AlSn, AlZn, BiCd, BiCu, BiPb, BiSb, BiSn, BiZn,

CdCu, CdPb, CdSb, CdSn, CdZn, CuPb, CuSb, CuSn, CuZn, PbSb, PbSn, PbZn, SbSn, SbZn, SnZn.)

873. WRIGHT, C. A., und THOMPSON, C., On certain ternary alloys. Part I. Alloys of lead, tin, and zinc. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **45** (89), 461; *JB.* (89), 162. (PbSnZn.)

874. WRIGHT, C. A., und THOMPSON, C., On certain ternary alloys. Part II. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **48** (90), 25; *JB.* (90), 2650. (AgAlBi, AgAlPb, AgBiZn, AgPbZn, AlBiSn, AlPbSn, BiSnZn, CdPbZn, PbSbZn, PbSnZn.)

875. WRIGHT, C. A., und THOMPSON, C., On certain ternary alloys. Part III. Alloys of bismuth, zinc, and tin, and of bismuth, zinc and silver. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **49** (90—91), 156; *JB.* (91), 32. (AgBiZn, BiSnZn.)

876. WRIGHT, C. A., THOMPSON, C., und LEON, J., On certain ternary alloys. Part IV. On a method of graphical representation (suggested by Sir Stokes) of the way in which certain fused mixtures of three metals divide themselves into two different ternary alloys; with further experiments suggested thereby. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **49** (90—91), 174; *JB.* (91), 32. (Allgemeines, PbSnZn.)

— WSHAROFF, s. BACHMETJEFF.

877. WÜNSCHE, H., Untersuchungen über den Magnetismus des Nickelamalgams. **Dissert. Rostock* (1902); *Drudes Ann.* **7** (1902), 116. (HgNi.)

878. WURTZ, A., Sur l'hydrure de cuivre. *C. r.* **18** (44), 702; *Ann. chim. phys.* [3] **11**, 250; *Berzel.* (46), 181. (CuH.)

879. WURTZ, A., Observation sur la note de M. Berthelot intitulée „Recherches sur la substance désignée sous le nom d'hydrure de cuivre“. *C. r.* **89** (79), 1066; *JB.* (79), 124. (CuH.)

Z.

880. ZAMBONI, A., Amalgama di ferro. *Nuovo Cim.* [4] **2** (95), 26; *Beibl.* **20**, 214; *JB.* (96), 557. (FeHg.)

Register.

Allgemeines.

Ag

legiert mit

Al

legiert mit

As

legiert mit

Au

legiert mit

Ba

legiert mit

Be

legiert mit

Bi

legiert mit

Ca

legiert mit

Cd

legiert mit

Ce

legiert mit

Co

legiert mit

Cr

legiert mit

Cs

legiert mit

Cu

legiert mit

Pb
legiert mit

Pd 36, 334, 336, 537.
Pt 29, 35, 36, 37, 170, 334, 336, 537, 591, 701, 703, 836.
Rh 162, 164, 701, 703.
Ru 165.
Sb 31, 37, 41, 101, 102, 103, 106, 110, 130, 132, 193, 240, 334, 336, 348, 392, 394, 426, 453, 454, 469, 472, 512, 536, 537, 592, 632, 633, 659, 666, 672, 713, 744, 772, 775, 776, 793, 795, 813, 816, 836, 872.
Se 202, 221, 499, 519, 711.
Sn 5, 9, 31, 37, 43, 84, 101, 102, 103, 110, 130, 155, 186, 193, 201, 216, 240, 253, 267, 315, 319, 331, 332, 333, 334, 336, 391, 397, 400, 416, 423, 426, 429, 437, 438, 451, 469, 472, 512, 522, 534, 536, 537, 541, 546, 547, 551, 552, 554, 555, 594, 603, 637, 645, 659, 666, 672, 686, 701, 703, 704, 713, 723, 725, 753, 758, 771, 772, 788, 793, 795, 807, 814, 815, 831, 832, 835, 836, 842, 843, 847, 865, 872.
Te 203, 208, 519.
Tl 119, 336, 338, 440, 441.
W 57.
Zn 1, 110, 267, 334, 336, 341, 451, 541, 548, 554, 591, 645, 660, 713, 772, 773, 788, 836, 872.

SbSn 46, 132, 135, 795, 836.
SbZn 870, 874.
SnZn 267, 725, 784, 836, 868, 869, 873, 874, 876.

Pd
legiert mit

Pt 29, 41, 530, 631.
Sb 711.
Se 711.
Sn 171, 333, 537.
Zn 173, 591.

Pt
legiert mit

Rh 30, 177, 178, 215, 359, 465, 530.
Sb 29, 711.
Se 711.
Sn 29, 163, 164, 171, 492, 537, 591, 740, 836.
Te 710.
Tl 338.
Zn 29, 171, 173, 341, 353, 591.

Rh
legiert mit

Sn 163, 164, 171.
Zn 162, 164, 171, 173.

Ru
legiert mit

Sn 163, 171.
Zn 164, 171, 173.

Sb
legiert mit

Sn 31, 46, 74, 110, 130, 137, 193, 240, 331, 332, 333, 435, 454, 469, 512, 536, 537, 592, 662, 713, 744, 775, 776, 777, 793, 795, 836, 872.
Te 41, 207, 610.
Tl 119, 609.
W 57.
Zn 38, 41, 149, 150, 151, 193, 240, 328, 331, 341, 533, 534, 647, 648, 653, 713, 744, 846, 872.

SnZn 41, 132, 135, 795.

Se
legiert mit

Sn 181, 499.
Sr 202.
Tl 202.
Zn 202, 219, 517, 519.

Sn
legiert mit

Te 181.
Tl 119, 332, 333, 441, 552, 609.
Zn 5, 33, 101, 103, 106, 110, 155, 240, 267, 319, 328, 332, 333, 341, 391, 451, 472, 511, 512, 522, 534, 537, 541, 546, 547, 552, 554, 555, 713, 723, 742, 788, 793, 795, 813, 836, 842, 872.

mit verschied. Metallen 330.

Sr
legiert mit

Zn 241.

Te
legiert mit

Tl 203.
Zn 203, 517, 519.

Tl
legiert mit

Zn 119, 341, 609.

Karlsruhe.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1903.

Über die Fällung krystallinischen Goldes durch Formaldehyd.

Von

N. Averkieff.[1]

Mit 6 Figuren im Text.

Unter den vielen bekannten Reduktionsmitteln die zur Fällung des Goldes Verwendung finden, sind die gebräuchlichsten: Oxalsäure, Eisenvitriol und schweflige Säure. Keines derselben schlägt das metallische Gold in gut krystallinischer Form nieder, wenn auch G. Rose angibt, reguläre Oktaëder aus sehr konzentrierten Goldlösungen ($AuCl_3$) mittels Oxalsäure ausgefällt zu haben.[2]

Die natürlich vorkommenden Goldkrystalle sind bekanntlich sehr klein und selten gut ausgebildet. Dafs ihr Vorkommen für eine neptunische Entstehungsweise spricht, darauf hat bereits Professor A. Liwersidge hingewiesen.[3] Das Gold hat sich aus Lösungen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur langsam niedergeschlagen.

Bei Anwendung von Formaldehyd (H.COH) als Fällungsmittel läfst sich nun das Gold in sehr einfacher Weise in krystallinischer Form niederschlagen, wie die folgenden Versuche zeigen. Das für den Versuch angewendete Gold wurde in Königswasser gelöst, zweimal mit Oxalsäure gefällt, dann nochmals gelöst, auf dem Wasserbade zur Trocknis eingedampft, das so erhaltene $AuCl_3$ wurde in Wasser gelöst und mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 stark angesäuert. 200 ccm der Lösung, die 0.5 Au enthielten, wurden mit 10 ccm gewöhnlichen wässerigen Formaldehyd bei gewöhnlicher

[1] Ins Deutsche übertragen von M. Koss, Berlin.

[2] G. Rose, *Pogg. Ann.* 1848, 8.

[3] *Proc. Chem. Soc.* 1897, 22.

Temperatur versetzt und stehen gelassen. Nach sechs Tagen hatten sich grofse, dem blofsen Auge kenntliche Goldkrystalle gebildet. Die Lösung jedoch schien noch $AuCl_3$ zu enthalten. Wurde die vom Niederschlage abgegossene Lösung nunmehr zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, so setzte sich das gelöste Gold unter Entfärbung der Flüssigkeit in krystallinischer Form ab. Die getrockneten und dann geglühten Krystalle sind gut zu sehen bei 50facher Vergröfserung.

Bei der Wiederholung dieses beschriebenen Versuches wurde weiter festgestellt, dafs die Fällung des metallischen Goldes mittels

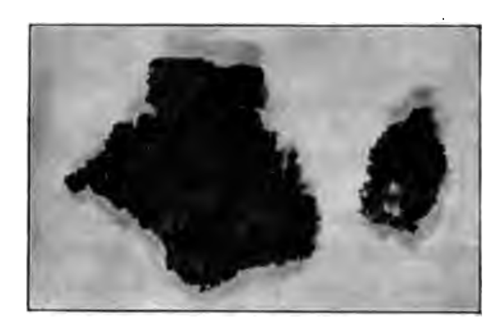


Fig. 1.

Formaldehyd in krystallinischer Form nur aus stark sauren Goldlösungen erfolgt, und dafs man am besten mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure ansäuert; Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt die Fällung. Im allgemeinen sind 2—3 Stunden erforderlich, doch hängt die Zeitdauer, wie unten gezeigt werden wird, von der Menge des gelösten Goldes ab. Setzt man zu 200—300 ccm einer Lösung von 0.01 Au im Liter 10 ccm einer wässerigen Lösung von Formaldehyd, so verflüchtigt sich beim Erwärmen auf dem Drahtnetz der Formaldehyd, oder wird polymerisiert und die Fällung bleibt dann entweder unvollständig oder tritt gar nicht ein. Aus konzentrierten Goldlösungen dagegen fällt das Gold unter den oben angegebenen Bedingungen sehr schnell aus, indem zuweilen zunächst ein kleines Goldblättchen sich ausscheidet, das schnell zu wachsen beginnt und sich mit vielen kleinen, einzelnen Kryställchen bedeckt, wie es aus der Fig. 1 ersichtlich ist.

Die weifsen Punkte des Bildes (natürliche Gröfse) sind die grofsen Krystalle.

Die Vollständigkeit der Fällung wird an Entfärbung der Lösung kenntlich. Ist diese eingetreten, so überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Reaktion durch Zusatz von alkalischen Formaldehyd. Anwesenheit von gelöstem Gold verursacht die bekannte blauviolette Färbung. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt bei 0.005 g Au im Liter Lösung.

Um die Frage über die Vollständigkeit der Fällung zu entscheiden, wurde die folgende Reihe quantitativer Bestimmungen ausgeführt:

Angew. Au in g	Volum der Lösg. $AuCl_3$ in ccm	Angew. H.COH in ccm	Zeit d. Erwärmung an d. Wasserbade in Stunden	Erhalten Au in g	
0.86	400	10	2	0.846	Nach der Fällung wurde das Gold getrocknet geglüht und gewogen
0.542	300	10	$1\frac{1}{2}$	0.540	
0.42	300	10	2	0.409	
0.234	200	10	$2\frac{1}{2}$	0.214	
0.143	200	10	$2\frac{1}{2}$	0.141	
0.124	200	5	3	0.122	
0.054	100	5	$2\frac{1}{2}$	0.051	
0.027	100	5+5	$2\frac{1}{2}$	0.020	
0.014	50	5	3	0.009	

Au im Liter Lösung in g	Angew. ccm $AuCl_3$ Lösung	H.COH in ccm	Dauer d. Erwärmung bis zur völlig. Ausfällung	Erhalten Au in g	Angew. Au in g
0.2	200	5	3	0.038	0.04
0.1	200	5+5	3	0.018	0.02
0.05	200	10	$3\frac{1}{2}$	0.009	0.01
0.01	200	10	4	0.0017	0.002
0.005	200	10	5	0.0005	0.001
0.001	200	10+5	6	—	0.0002

Zu den angesäuerten $AuCl_3$-Lösungen wurden je 10 ccm H.COH zugesetzt; nach längerem Stehen bei 17° wurden folgende Resultate erhalten. Zu jedem Versuche wurden 200 ccm der Lösung verwendet.

Angew. Au in g	Zeit in Tagen	Gefunden Au in g	
0.784	8	0.68	Durch Erwärmen der Lösungen wurde das noch gelöste Gold ausgefällt.
0.182	8	0.123	
0.05	12	0.031	
0.01	16	0.004	

Weiterhin wurde das $AuCl_3$-Gemisch mit verschiedenen anderen Metallen angewandt und dann mit Formaldehyd gefällt. Die Resultate waren folgende: Zunächst wurde eine qualitative Probe in Gemischen mit Eisenoxyd und -oxydulsalzen, mit Cu, Sb, Hg, Zn, Pb, Mn, Sn, As und Metallen der I. und II. Gruppe ausgeführt.

Es wurde festgestellt, daſs das Gold auch bei Anwesenheit dieser Metalle unter Einhaltung derselben Bedingungen ausfällt. Die Lösung, aus welcher die Fällung stattfinden soll, muſs stark sauer sein, denn aus einer neutralen oder schwach sauren Lösung wird durch H.COH auch Eisen als ein pulveriger Niederschlag niedergerissen, dessen krystallinische Struktur man deutlich unter dem Mikroskop beobachten kann.[1]

Das ausgefällte Gold wurde gelöst und die qualitative Probe zeigte die Abwesenheit der anderen Metalle.

Quantitativ wurden folgende Versuche ausgeführt:

	Angewandt:	Gefunden:
1.	Au — 0.54	Au — 0.538
	Fe — 2.51	
	Mg — 0.84	
2.	Au — 0.123	Au — 0.1211
	Fe — 1.85	
	Pb — 0.6	
	Cu — 0.86	
3.	Au — 0.08	Au — 0.0798
	Fe — 0.87	
	Hg — 0.4	
4.	Au — 0.115	Au — 0.112
	Zn — 0.327	
	Pb — 1.23	
	As — 0.82	
5.	Au — 0.421	Au — 0.420
	Cu, Mg, K } 0.872	
	Cu — 1.23	

[1] Untersuchungen dieses Niederschlages und Versuche über Eisensalze werden von mir gegenwärtig ausgeführt.

Über die Fällung eines Gemisches von Goldchlorid und Platinchlorid mittels Formaldehyd wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Metallisches Platin wird ebenso wie Gold unter denselben Bedingungen mittels Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt, jedoch sehr langsam. Ein schwarzer krystallinischer Niederschlag von metallischem Platin ist nach 19 Tagen ausgefallen. Angewendet wurden 0.3482 g Pt.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade fällt der Niederschlag schneller — nach 32—48 Stunden — aus. Aus konzentrierten

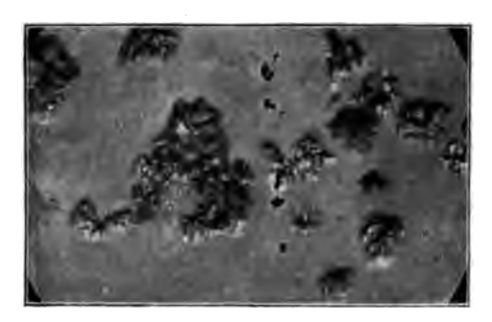


Fig. 2.

Lösungen fällt einstweilen das Platin als eine schwammige mit kleinen Kryställchen bedeckte Masse. (Fig. 2.)

In Betreff der Vollständigkeit der Fällung wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Aus Platinlösungen, die weniger als 0.005 g metallisches Pt im Liter enthalten, fällt das Platin sehr langsam aus. Zur Zeit sind Lösungen vorhanden, die bereits drei Monate stehen, ohne das eine Fällung zu beobachten wäre. Eine Trennung von Au und Pt kann auf der Verschiedenheit der Fällungsdauer basiert werden.

Analoge Versuche wurden auch mit $AuBr_3$ ausgeführt und es traten unter denselben Bedingungen dieselben Erscheinungen auf, nur dafs die Fällung im allgemeinen langsamer verläuft.

Lösungen, die nicht mehr als 0.005 g $AuBr_3$ im Liter enthalten, werden sehr wenig durch H.COH gefällt. Bei 0.001 $AuBr_3$ im Liter tritt überhaupt keine Fällung ein. Bei allen übrigen Konzentrationen sind die Erscheinungen dieselben, wie bei den Lösungen von $AuCl_3$.

Wie bereits erwähnt, sind die Krystalle des Goldes sehr gut ausgebildet und schön makroskopisch kenntlich. Die meisten der

Krystalle stellen eine Kombination von Kuben und Oktaëdern dar: es wurden auch gut ausgebildete rhombische Dodekaëder, Trapezoëder und 48-Flächner beobachtet. Figur 3—4 stellen eine 200-fache, 5—6 eine 800—1000-fache Vergröfserung dar. Die Gröfse der





Fig. 3.



Fig. 4.

Krystalle ist sehr mannigfaltig. Es hängt von der Menge des gefällten Goldes und auch von der Fällungsmethode ab. Krystalle, die aus einer Lösung von 0.87 g Au im Liter bei gewöhnlicher

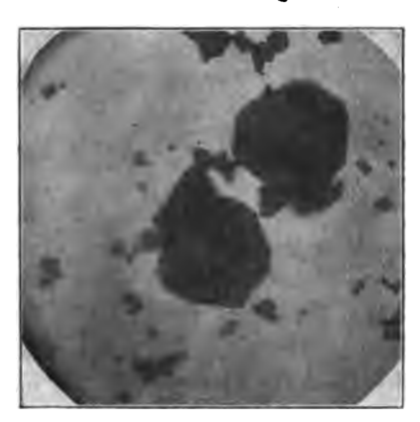


Fig. 5.

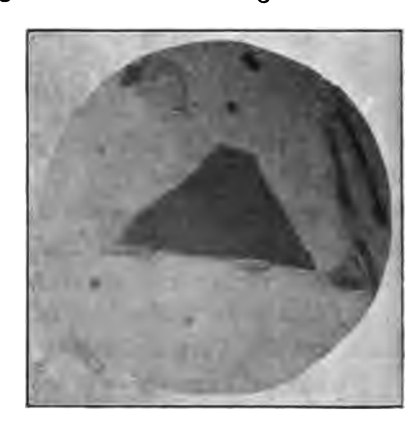


Fig. 6.

Temperatur ausfielen, hatten eine Gröfse von 0.8 mm. Die bei Erwärmung ausgefällten Krystalle waren klein, 0.2—0.6 mm. Allgemein variierte die Gröfse der beobachteten Krystalle von 0.2—0.3 mm.

Das spezifische Gewicht des durch Formaldehyd gefällten Goldes unterscheidet sich von dem spezifischen Gewicht des durch andere Reduktionsmittel gefällten Metalles.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde geglühtes, zweimal durch Formaldehyd gefälltes Gold angewandt. Das spezifische Gewicht des Goldes ist nach MATTIESEN[1] 19.265, nach LANDOLT-BÖRNSTEIN[2] 19.32, nach KAHLBAUM und ROTH[3] 19.2685.

Hier wurden bei 20° C. unter Anwendung von 0.832 g ermittelt:

1.	19.4278	Diff. 0.0063
2.	19.4341	
Durchschnitt	19.43095	

[1] *Pogg. Ann.* **110** (1860), 26.
[2] Tabellen siehe S. 118.
[3] *Z. anorg. Chem.* [2] 29 (1902), 277.

Ekaterinoslaw, Analyt. Laboratorium der höheren Bergschule, Juni 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1903.

Beiträge zur Kenntnis der Silikate III.

Von

EDUARD JORDIS und E. H. KANTER.

4. Zersetzung von Erdalkalisilikaten durch Wasser.

Die Erdalkalisilikate, deren Darstellung wir früher beschrieben haben, sind in Wasser durchaus nicht so unlöslich, wie bisher[1] angenommen wurde; 1 Liter Wasser löst z. B. etwa 1.5 g $BaSiO_3.H_2O$. Werden diese Silikate mit reichlichen Mengen Wasser wiederholt behandelt, so erleiden sie eine bemerkenswerte Zersetzung, welche man nicht erwarten konnte.

Denn gleichgültig, ob man nun die Konstitution als $BaSiO_3$ oder BaH_2SiO_4 auffafst, jeder Körper dieser Art mufs, wenn er überhaupt in wässerige Lösung geht, eine elektrolytische Dissoziation erleiden nach den Gleichungen:

$$BaSiO_3 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + SiO_3''$$
$$BaH_2SiO_4 \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + H_2SiO_4''$$
$$H_2SiO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot\cdot} + SiO_4''''.$$

Daneben wird sich die Hydrolyse geltend machen in der Form:

$$SiO_3'' + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2OH'$$
$$H_2SiO_4'' + 2H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4 + 2OH'$$
$$SiO_4'' + 4H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4 + 4OH'$$

Nach den üblichen Annahmen befindet sich nun eine solche in stark verdünnten Lösungen aus Silikaten irgendwie abgeschiedene Kieselsäure in der kolloidalen Form, d. h. sie bleibt flüssig und sollte sich daher nach der Dekantation in der Lauge finden. Das

---

[1] MICHAELIS, *Chem. Ztg.* 27 (1893), 1243; OSTWALD, Grundlagen d. anorg. Chem. 1900, S. 429.

; aber keineswegs der Fall, sie findet sich vielmehr im Boden-
ırper, der, je länger die Behandlung mit Wasser fortgesetzt wird,
lativ immer saurer wird.

Man könnte nun annehmen, daſs bei unseren Versuchen, bei
ınen die Körper gekocht wurden, die Kieselsäure, die sonst kol-
idal gelöst geblieben wäre, ausgefällt worden sei. Dies wird aber
durch widerlegt, daſs aus den Laugen saure Verbindungen teils
ɔiwillig auskrystallisierten, teils auch durch Alkohol ausgefällt
ɔrden konnten; die krystallisierten Körper sind sicher chemische
ɔrbindungen, z. B. der Formel $BaO(SiO_2)_6$ u. a., so daſs es sich
ɔr um recht verwickelte Vorgänge handeln muſs, die zu ihrer end-
ltigen Aufklärung noch ein langes Studium erfordern.

Andeutungen der von uns systematisch studierten Erscheinungen
den sich in der Literatur schon vor. Stellt man die Formeln
r in den Handbüchern der anorganischen Chemie verzeichneten Al-
lisilikate zusammen, so schwanken diese von Li_4SiO_4 bis zu
$[a_2O.73SiO_2.8H_2O$, wobei offenbar im letzteren Falle eines der
rch weitgehende Zersetzung entstandenen sauren Silikate vorliegt.

Die Herren F. Mylius und F. Förster[1] haben 1889 gezeigt,
ſs man durch wiederholte Behandlung erschmolzener Natrium-
d Kaliumsilikate („Wasserglas") mit neuen Mengen Wasser
ısungen erhält, in denen relativ die Menge Alkali ab-, die Menge
eselsäure zunimmt, so daſs die erste Fraktion schon die Haupt-
ɔnge des Alkalis enthält und ein von Alkali weitgehend befreiter
ıckstand hinterbleibt. Die angeführten Zahlen (S. 1097) sind:

a) 2.5 g $Na_2O.(SiO_2)_2$ angewandt als geglühte bimssteinähnliche und rriebene Masse	= 34.07 %	Na_2O	65.93 %	SiO_2
5 Min. kalt digeriert: Lauge I	= 88.13 „	Na_2O	11.87 „	SiO_2
(?) mit heiſsem H_2O gewaschen: Lauge II	= 41.64 „	Na_2O	58.33 „	SiO_2
15 Min. mit H_2O gekocht: Lauge III	= 30.31 „	Na_2O	69.69 „	SiO_2
Rückstand 0.5 g	= 3.1 „	Na_2O	96.7 „	SiO_2.
b) 10 g analog bereitetes $K_2Si_4O_9$ so saurer als vorher!)	= 28.02 „	K_2O	71.98 „	SiO_2
5 Min. mit kaltem H_2O geschüttelt: Lauge I	= 93.64 „	K_2O	6.36 „	SiO_2

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1092—1100.

30 Min. mit kaltem H_2O geschüttelt: Lauge II		= 91.74 % K_2O	8.26 % SiO_2
30 Min. mit 50° C. H_2O geschüttelt: Lauge III		= 50.78 „ K_2O	49.42 „ SiO_2
15 Min. mit H_2O gekocht: Lauge IV		= 41.57 „ K_2O	58.43 „ SiO_2
30 Min. mit H_2O gekocht: Lauge V		= 40.96 „ K_2O	59.04 „ SiO_2
Rückstand 5.6 g	A	= 10.24 „ K_2O	89.76 „ SiO_2.
Derselbe 15^h mit 100 ccm H_2O unter Rückfluſs gekocht, gibt Rückstand 0.8 g	B	= 5.34 „ K_2O	94.66 „ SiO_2.

Die Autoren selbst unterscheiden nicht zwischen Lauge und Rückstand, sie nennen beides „Fraktionen“ I—V, bezw. I—VII. Sie haben auch nicht festgestellt, ob bei den einzelnen Fraktionen die Zusammensetzung in den angegebenen Zeiten schon konstant geworden war und bei den ersten Fraktionen die Bodenkörper nicht untersucht, da sie ganz andere Ziele als wir verfolgen. Nun muſs es sich aber offenbar in diesen Fällen um Gleichgewichtszustände zwischen der Lauge und den jeweiligen Bodenkörpern handeln, so daſs deren Zusammensetzung durchaus zugleich mit derjenigen der Lauge bestimmt werden muſs, will man Klarheit über die Vorgänge gewinnen.

Unsere Versuche wurden nun so ausgeführt, daſs eine gewogene Menge Silikat in einem Kolben mit einem durch ein Natronkalkrohr geschützten Rückfluſskühler 8—10^h lang im Ölbade mit $^1/_2$ bis 1 Liter Wasser gekocht wurde. Nach dem Absitzen wurde die Hauptmenge der klaren Lauge abdekantiert und eine gemessene Menge analysiert. Der Bodenkörper wurde mit dem Rest der Lauge auf eine Nutsche gebracht, erst mit verdünntem Alkohol (1 : 2 H_2O), dann mit absolutem Alkohol und mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator von Äther befreit. Zwei Proben dienten zur Analyse, der Rest wurde wieder mit Wasser in gleicher Weise gekocht u. s. w. und so bis zu 10 Laugungen ausgeführt. Dabei sinkt die absolute Löslichkeit mit jeder weiteren Laugung, relativ aber ist in den Laugen zunehmend immer mehr Erdalkali und immer weniger Kieselsäure vorhanden. Darin weichen die Erscheinungen also von den bei den Alkalisilikaten von den Herren Mylius und Förster gefundenen wesentlich ab, was wohl mit der geringeren Löslichkeit

der Erdalkalihydroxyde gegenüber den Alkalilaugen zusammenhängen dürfte; denn wie die mitgeteilten Zahlen zeigen, nimmt ja dort gerade umgekehrt die relative Menge des Alkali ab und die der Säure zu.

Die in unserer letzten Mitteilung beschriebenen Körper, die mit entwässerter Kieselsäure entstanden und im allgemeinen schon an sich saurer sind, verhalten sich bei den Abkochungen den Metasilikaten ganz analog, wenn sie auch natürlich anfangs andere Laugenkörper[1] ergeben. Von diesen schieden sich einige beim Erkalten krystallinisch aus und zeigten dann eine sowohl von der zurückbleibenden Lauge, als von dem Bodenkörper abweichende Zusammensetzung.

Diese so mannigfachen Erscheinungen erschweren das Studium der einschlägigen Verhältnisse sehr bedeutend. Es sind noch zahlreiche weitere systematische Untersuchungen und Kontrollversuche nötig, ehe man eine begründete Theorie der Vorgänge wird geben können.

Die Resultate sind nun in folgenden Tabellen enthalten:

Erste Laugen von $BaSiO_3.H_2O$:

Nr.	Angewandte Menge		Gef. in der Lauge			Löslichkeit
	$BaSiO_3.H_2O$ g	H_2O ccm	g	BaO %	SiO_2 %	in 1 l: g
1	2.9167	100	0.1287	56.1	43.9	1.29
2	2.9508	100	0.1282	55.9	44.1	1.29
3	10.1012	300	0.3822	56.0	44.0	1.27
4	17.9720	500	0.6354	56.3	43.7	1.27
5	9.2519	500	0.3758	64.5	35.5	0.75
		Berechnet für $BaO.(SiO_2)_2$:		55.94	44.06	

Wenn 29 und mehr g des Silikates auf 1 Liter Wasser vorhanden sind, Nr. 1—4, erfolgt eine gleichmäfsige Reaktion; sind aber nur 18.5 g auf 1 Liter da, Nr. 5, so verläuft der Vorgang anders. Der pulverige Rückstand der verdampften Laugen, Nr. 1—4, entspricht nach den Analysen der Formel $BaO.(SiO_2)_2$, die 55.94% SiO_2 und 44.06% BaO fordert. Bei Nr. 5 ist das Verhältnis von

[1] Unter „Laugenkörpern" sollen im Gegensatz zu den „Bodenkörpern" diejenigen bezeichnet werden, die aus den Laugen durch Krystallisation, Fällung oder Abdampfung erhalten wurden.

$BaO:SiO_2 = 1:1.4$; gleichzeitig ist die Löslichkeit von 1.27 auf 0.75 g im Liter gesunken.

Beim Eindampfen schied sich ein gallertiger amorpher Körper in geringer Menge ab, der sich von dem oben beschriebenen pulverigen wohl unterschied und viel früher erschien. Er wurde abfiltriert und analysiert.

Nr.	Erhalten g	BaO %	SiO_2 %	$BaO:SiO_2$	$BaSiO_3.H_2O$ behandelt mit ccm H_2O
3	0.0983	33.2	66.8	1 : 5.11	6885
4	0.1677	40.1	59.2	1 : 3.75	6454
5	0.1630	38.5	61.5	1 : 4.057	12530

Über dessen Natur und Bildung kann vorerst noch gar nichts gesagt werden.

Behandelt man die Bodenkörper, die nach der ersten Abkochung zurückbleiben, in gleicher Art mit weiteren Mengen Wasser, so geht die Zersetzung weiter. Zwei Reihen mögen hier angeführt werden, die Fortsetzungen der Versuche Nr. 2 und Nr. 4, wobei mit a, b, c immer die aus der vorhergehenden Laugung zurückgebliebenen Bodenkörper bezeichnet sind.

Laugungen von Nr. 2.

Angewandte Menge		Gefunden in 100 ccm			Löslichkeit	$\frac{SiO_2}{BaO}$
Silikat g	Wasser ccm	g	% BaO	% SiO_2	in 1 l : g	
2.9508	100	0.1282	55.9	44.1	1.29	2.00
a 2.5864	100	0.1083	56.9	43.1	1.08	1.92
b 2.1000	500	0.0712[1]	61.8	38.2	0.71	1.56
c 1.3515	500	0.0525[2]	74.4	25.6	0.53	0.88
d 1.1210	500	0.0705[2]	96.6	3.4	0.70	0.095

[1] Zur Analyse verwendet 300 ccm.
[2] Zur Analyse verwendet 500 ccm.

Laugungen von Nr. 4.

Angewandte Menge		Gefunden in 500 ccm			Löslichkeit	$\frac{SiO_2}{BaO}$
Silikat g	H_2O ccm	g	% BaO	% SiO_2	in 1 l	
9.2519	500	0.3758	64.5	35.5	0.752	1.39
a 7.6640	750	0.4942	66.3	33.7	0.988	1.29
b 6.2837	750	—	—	—	—	—
c 5.8667	750	0.3998	68.0	32.0	0.799	1.19
d 4.7590	750	0.3708	71.6	28.4	0.741	1.01
e 4.4321	750	0.5439	76.5	23.5	1.087	0.78
f 3.2121	1500	0.3213	87.5	12.5	0.642	0.36

Versetzt man die Laugen mit Alkohol, so entsteht ein gallertiger Niederschlag, dessen Analyse folgendes ergab:

Lauge Nr.	H_2O in %	BaO in %	SiO_2 in %
2 b	11.7	68.9	30.8
4 a	13.4	72.2	28.2
4 d	13.1	72.3	27.5
4 f	12.2	71.6	(31.1?)

Der Niederschlag ist also wesentlich verschieden von demjenigen, der in der Siedehitze beim Eindampfen erhalten wurde. Er nähert sich der Formel $BaSiO_3.H_2O$, die 9% H_2O 71.8% BaO und 28.2% SiO_2 erfordert.

Betrachtet man die angegebenen Versuche, so zeigt sich deutlich ein analoger Gang der Zahlen. Immer nimmt der Gehalt an Kieselsäure in den Laugen ab, der an Baryum zu, je häufiger mit Wasser behandelt wird. Entsprechend nimmt natürlich der Bodenkörper an Kieselsäure zu und an Baryum ab, so dafs man, wie es einzelne Autoren auch behaupten, schliefslich zu reiner Kieselsäure kommen müfste. Wie aber der Vorgang im einzelnen verläuft, kann heute noch nicht gesagt werden. Beide mitgeteilten Reihen geben keine genügenden Anhaltspunkte, namentlich zeigt die Löslichkeit verschiedene Werte und keinen regelmäfsigen Gang. Deshalb mufs den Versuchungsbedingungen noch gröfsere Aufmerksamkeit gewidmet werden, als es bei diesen Versuchen geschah.

Von den mit fester Kieselsäure gewonnenen Silikaten wurde dasjenige der Laugung unterzogen, das von der Säure mit 16.5% Wasser stammte und der Formel $(BaO)_3.(SiO_2)_4.4.5H_2O$ entsprach. Hier fügen sich die erhaltenen Parallelreihen besser ineinander, wie nachstehende Übersichten erkennen lassen.

(Siehe Tabelle, S. 342.)

Zugleich bestätigt sich hier die aus den früheren Versuchen entstandene Vermutung, dafs es nicht gleichgültig sei, ob man wiederholt mit kleinen Mengen Wasser behandelt oder sogleich mit einer Menge, die der Summe der anderen entspricht. Allerdings ist im ersteren Falle das Wasser auch die mehrfache Zeit mit dem Silikat in Berührung. So wurden 5.5 Liter Wasser in der ersten Reihe bis einschliefslich e in 6 Portionen verwandt, bei der zweiten

Angewandte Menge		Gefunden in 500 ccm			Löslichkeit	$\frac{SiO_2}{BaO}$
Silikat g	Wasser ccm	g	BaO %	SiO_2 %	in 1 l	
17.4636	500	0.5514	41.5	58.5	1.103	3.58
a 14.5799	500	0.5022	45.1	54.9	1.004	3.10
b 9.8677	750	0.6891	46.6	53.4	1.378	2.92
c 9.5833	750	0.7511	47.9	52.1	1.502	2.76
d 7.7820	1500	0.5222	55.1	44.9	1.044	2.07
e 6.2215	1500	0.3843	62.9	37.1	0.768	1.50
f 5.1213	2000	0.3694	76.6	23.4	0.738	0.78
g 3.2565	2000	0.2000	73.8	26.2	0.400	0.90
h 2.2122	2000	0.1921	79.9	20.1	0.384	0.64
i 1.8521	2000	0.1649	87.6	12.4	0.329	0.36
14.2135	500	0.5419	42.3	57.7	1.0838	3.47
a 12.2121	1000	0.7018	49.8	51.2	1.4036	2.63
b 10.1827	2000	0.8009	55.9	44.1	1.6018	2.00
c 9.5221	2000	0.7119	59.7	40.3	1.4238	1.71

Reihe bis c in 4 Portionen; trotzdem nun bei der zweiten Reihe weniger Silikat vorlag, ging die Zersetzung doch weniger weit, als in der ersten. Denn in dieser sind bis e 3.4003 g gelöst worden, die letzte Lauge enthielt 62.9% BaO : 37.1% SiO_2, d. h. SiO_2 : BaO = 1.50, während in der zweiten nur 2.7565 g sich gelöst hatten, und die letzte Lauge erst 59.7% BaO : 40.5% SiO_2, d. h. SiO_2 : BaO = 1.71 enthielt. Ob bei gleich langer Behandlung mit Wasser dieser Unterschied verschwindet, ist noch nicht untersucht. Denn da jedesmal etwa 8 Stunden gekocht wurde, blieb in der ersten Reihe das Silikat ca. 48^h, in der zweiten nur ca. 32^h insgesamt der Einwirkung der Laugen ausgesetzt. Dies wurde sowohl bei diesen Versuchen, als auch bei den früheren übersehen und könnte die Unregelmäſsigkeiten erklären. Zugleich ist aber offensichtlich, welche Fülle von äuſseren Umständen hier mitspricht und Beachtung verlangt, Dinge, die natürlich erst nach und nach erkannt werden.

Auch diesmal zeigten die ersten Laugen ein besonderes Verhalten. Während aber früher beim Eindampfen ein amorpher Körper wechselnder Zusammensetzung entstand, schieden sich hier aus den klaren heiſsen Laugen beim Erkalten mikroskopische Krystalle ab, deren Analyse zu der Formel $BaO.(SiO_2)_6$ führte. Bei zwei verschiedenen Darstellungen wurde gefunden:

	BaO 29.9 %	SiO_2 70.1 %
	BaO 30.4 „	SiO_2 69.6 „
Mittel	BaO 30.1 %	SiO_2 69.9 %
berechnet für $BaO(SiO_2)_6$	BaO 29.8 „	SiO_2 70.2 „.

Die Mutterlauge, welche noch blieb, bildete beim Eindampfen ebenfalls Krystalle, die aber eine andere Zusammensetzung zeigten. 250 ccm zweier verschiedener Laugen hinterließsen:

0.1551 g davon	46.4 % BaO	53.6 % SiO_2
0.2007 g „	46.2 „ BaO	53.8 „ SiO_2
Mittel	46.3 % BaO	53.7 % SiO_2
berechnet für $BaO(SiO_2)_3$	46.0 „ BaO	54.0 „ SiO_2.

Neben den überwiegenden Krystallen zeigten sich im Mikroskop undeutliche, scheinbar amorphe Gebilde, über die aber nichts ausgesagt werden kann. Der Körper ist also nicht ganz einheitlich gewesen.

Aus allen Laugen liefsen sich durch Alkohol ebenfalls amorphe Niederschläge erhalten, die aber wechselnde Zusammensetzung zeigten. Auch wenn die Abdampfung unterbrochen wurde, hatte der bis dahin entstandene Bodenkörper eine andere Zusammensetzung, als der nach vollständiger Verdampfung erzielte. Da mit Ausnahme der angeführten Körper aus den ersten Laugen keiner als sicher krystallinisch oder einheitlich festgestellt werden konnte, so sollen weitere Zahlenangaben vorerst unterbleiben. Offenbar liegen ja Gleichgewichtszustände vor, welche von der Konzentration abhängen, so dafs die Erscheinungen im grofsen und ganzen verständlich sind, ja hinterher vorausgesehen werden könnten. Die weiteren Versuche werden hoffentlich entsprechendes Material zur Erklärung der Einzelheiten liefern.

Als die Strontium- und Calciumsilikate in gleicher Weise behandelt wurden, ergaben sich ganz entsprechende Erscheinungen, bei denen aber die Folgen der gröfseren Verdünnung, besonders was die Calciumsilikate anlangt, sehr beträchtlich erkennbar wurden.

Auch bei dem Strontiummetasilikat $SrO.SiO_2.H_2O$ gaben die ersten Laugen ein besonderes bestimmtes saures Silikat, während aus den folgenden keine bestimmte Verbindung zu isolieren war.

I. Erste Laugen:

Nr.	Angewandte Menge Silikat g	Wasser ccm	Gefunden in 500 ccm g	SrO %	SiO_2 %	Löslichkeit in 1 l	$\frac{SiO_2}{SrO}$
1	6.1625	500	0.2305	46.1	53.9	0.46	2.00
2	8.2126	500	0.2300	46.5	53.5	0.46	1.97
3	9.2625	500	0.2111	46.5	53.5	0.42	1.97
4	3.2152	100	0.2530	49.1	50.9	0.50	1.78
	Die Formel $SrO.(SiO_2)_2$ erfordert:			46.3	53.4		

II. Laugungen von Nr. 3.

Nr.	Silikat g	Wasser ccm	g	SrO %	SiO_2 %	Löslichkeit in 1 l	$\frac{SiO_2}{SrO}$
	9.2655	500	0.2111	46.5	53.5	0.42	1.97
a	8.9116	500	—	—	—	—	—
b	7.2763	500	—	—	—	—	—
c	6.1263	1000	—	—	—	—	—
d	5.5567	1000	0.1999	70.2	29.8	0.39	0.42

Auch hier liefsen sich durch mehr oder weniger weit getriebenes Eindampfen und durch Fällung mit Alkohol Niederschläge verschiedenster Zusammensetzung erzielen. Es gelang aber trotz umfangreicher Versuche noch nicht, die Gesetzmäfsigkeit der Bildung festzustellen, so dafs die Anführung des Zahlenmaterials keinen Zweck hätte. Nur soviel läfst sich sagen, dafs auch hier die durch Alkohol gefällten Körper nicht mit denen übereinstimmten, welche in der Siedehitze beim Eindampfen entstanden, so dafs also ein Einflufs der Temperatur unverkennbar ist.

Das aus der Kieselsäure mit 16.5% Wasser erhaltene Strontiumsilikat der Formel: $SrO_4(SiO_2)_3.5H_2O$ zeigte wieder besondere Eigenschaften:

Angewandt in 500 ccm			SrO %	SiO_2 %	$\frac{SiO_2}{SrO}$
15.0217 g	2500 ccm	0.2305 g	69.2	30.8	0.76
9.1066 g	1500 ccm	0.2200 g	69.5	30.5	0.75
	$(SrO)_4.(SiO_2)_3.5H_2O$		69.7	30.3	

Diesmal ist also das Silikat selbst gelöst worden und dies blieb auch bei den folgenden Laugungen so.

Beim Einengen erschien ein in schönen Platten krystallisierender Körper, dem aber geringe Mengen eines anderen scheinbar amorphen feinen Pulvers beigemengt waren.

Die Analyse ergab:

	61.0% SrO	38.4% SiO_2
	61.7 „ SrO	38.0 „ SiO_2
Mittel:	61.35% SrO	38.2 „ SiO_2 : SrO = 1.07.

Durch Alkohol wurde ein krystallinisches Produkt erhalten der Zusammensetzung:

	63.1% SrO	36.9% SiO_2
	63.3 „ SrO	36.7 „ SiO_2
berechnet für $SrSiO_3$	63.2 „ SrO	36.6 „ SiO_2.

In diesem Falle ähneln sich die beiden Produkte also sehr; und man dürfte wohl das erstere als $SrSiO_3$ ansprechen.

Das Calciummetasilikat, in gleicher Art mit Wasser behandelt, ergab ganz unregelmäſsige Zahlen:

I. Erste Laugen:

Nr.	Angewandte Menge		Gefunden in 500 ccm			Löslichkeit	$\frac{SiO_2}{CaO}$
	Silikat g	Wasser ccm	g	CaO %	SiO_2 %	in 1 l	
1	3.5617	100	0.1605	63.8	36.2	0.32	0.58
2	9.5612	500	0.1562	30.2	69.8	0.31	2.15
3	10.1289	500	0.1419	20.2	79.8	0.24	3.67
4	10.5624	1000	0.1008	49.0	51.0	0.20	0.97
5	12.3232	1000	0.1521	31.9	68.1	0.30	1.98

II. Laugungen von Nr. 2.

Nr.	Silikat g	Wasser ccm	g	CaO %	SiO_2 %	in 1 l	$\frac{SiO_2}{CaO}$
	9.5612	500	0.1562	30.2	68.8	0.31	2.15
a	9.1211	500	0.1499	35.0	65.0	0.29	1.72
b	8.0217	1000	0.1318	36.7	63.3	0.26	1.60

Man erkennt hier zwar ganz deutlich den Einfluſs der Masse des Wassers bei den ersten Laugen (vgl. die Reihenfolge Nr. 4, 5, 2, 3, 1). Doch kann auch hier eine Regel noch nicht genannt werden. Bei den folgenden Laugen steigt wieder der relative Gehalt an Kalk mit der Verdünnung und umgekehrt sinkt der an Kieselsäure.

Beim Eindampfen und Vermischen mit Alkohol entstehen ebenfalls Körper wechselnder Zusammensetzung.

Bemerkenswert ist das Verhalten der verschiedenen Silikate gegen Salzsäure und trockene Kohlensäure:

Körper	Salzsäure zersetzt:	trockene Kohlensäure: Aufnahme nach 2 Stunden
$(BaO)_3(SiO_2)_4.5H_2O$	Krystalle: glatt	—
	geglüht: nicht vollständig	—
$BaO.(SiO_2)_2$	Krystalle: glatt	
	geglüht: nicht vollständig	0.2 %
$BaO(SiO_2).H_2O$	Krystalle: glatt	
	geglüht: glatt	0.6
$SrO(SiO_2).H_2O$	Krystalle: glatt	
	geglüht: glatt	0.95
$CaO(SiO_2)H_2O$	Krystalle: glatt	
	geglüht: glatt	2.2

Bei den Versuchen wurde die getrocknete Kohlensäure in lebhaftem Strome über die in einem Glasrohr befindlichen Silikate geleitet. Die Beständigkeit sinkt also mit dem Atomgewicht der Basis, bezw., worauf es hier wohl ankommt, mit der Löslichkeit der Basis, da ja in starker Verdünnung keine wohlausgebildeten Krystalle entstehen, sondern mikroskopisch kleine Teilchen, die natürlich eine gröfsere Oberfläche bieten.

Wurden die beschriebenen Silikate über Wasser unter eine Glocke gestellt, so nahmen sie langsam Wasser auf, das sie über Schwefelsäure wieder abgaben. Der Vorgang liefs sich wiederholen. Die kryptokrystallinischen oder gar amorphen Körper reagierten dabei schneller. Die ohne besondere Vorsicht gewonnenen Kurven ähneln denen des Herrn van Bemmelen für Kieselsäure. Genauere Feststellung erfordert natürlich lange Zeit.

Die Dissoziation und Hydrolyse genügt allein nicht zur Erklärung der mitgeteilten Ergebnisse. Es müssen vielmehr Veränderungen am Anion stattfinden, die man als eine Bildung von Pyrosäuren auffassen kann. Diese erfordert eine gewisse Zeit und ist von äufseren Umständen stark abhängig, wie es die Tabellen zeigen. Auch dafs hier offenbar Gesetzmäfsigkeiten vorliegen, die sich im grofsen und ganzen sogar herauslesen lassen, ist nicht zweifelhaft. Einzelheiten anzugeben, gestattet das Material aber noch nicht, so dafs es unwissenschaftlich wäre, weitere Vermutungen auszuspinnen, die sich als unkontrollierte Extrapolationen kennzeichnen würden. Auch hier mufs eine systematische Untersuchung erst weitere Belege herbeischaffen.

Erlangen, Chem. Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1903.

uantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung.

Von

M. E. Heiberg.

Während ich diesen Winter im phys.-chemischen Institute in öttingen mit Messungen der anodischen Potentiale von Thallium-sungen beschäftigt war, hat Herr Prof. A. Coehn meine Aufmerk-ımkeit darauf gelenkt, dafs eine rein elektrolytische Methode der halliumbestimmung noch fehlte, und dafs eine solche sich vielleicht ısfindig machen liefse, wenn man z. B., wie Kaeppels[1] es mit langan gemacht hat, durch einen Zusatz von Aceton dem anodisch ısgeschiedenen Oxyd eine brauchbare, also festhaftende, trocken-ıre Form geben könnte.

Eine unfreiwillige Pause in meiner oben erwähnten Arbeit habe h dann benutzt, eine elektrolytische Bestimmung des Thalliums als xyd auszuarbeiten und teile hier die gefundenen Resultate mit.

Thallium gehört bekanntlich zu den Metallen, die sich sowohl .thodisch als anodisch, in letzterem Falle als Oxyd, ausscheiden nnen. Beim Thallium jedoch ist die anodische Ausscheidung bis ;zt nicht zu quantitativer Bestimmung verwertet worden.

In der Literatur finden sich nur ganz wenige Notizen über ırsuche, Thallium als anodisches gefälltes Oxyd zu bestimmen.

Schucht[2] gibt an, dafs Thallium aus salpetersaurer Lösung tweder nur als Sesquioxyd oder in geringen Mengen als Metall .sfällt, und dafs dieses Oxyd nach dem Glühen als TlO gewogen ırden kann.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 26 (1898), 268.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* 22 (1883), 490.

NEUMANN[1] sagt, nachdem er die Äufserungen von SCHUCHT zitiert hat: „Diese Abscheidung ist aber für quantitative Zwecke nicht verwendbar." NEUMANN[2] selbst hat eine elektrolytische Thalliumbestimmung ausgearbeitet, die auf der kathodischen Abscheidbarkeit beruht, doch ist die Methode keine rein elektrolytische, da das ausgeschiedene Metall in Salzsäure gelöst und das Thallium nur indirekt aus der Menge des bei der Auflösung entwickelten Wasserstoffs berechnet wird.

Wenn man eine rein elektrolytische Bestimmung ausarbeiten will, sind erst zwei Fragen zu beantworten, nämlich: Kann man eine vollständige Ausfällung bewirken? und: Ist das ausgefallene Produkt für eine quantitative Bestimmung brauchbar?

In diesem Falle waren es also die Fragen: Findet sich eine Lösung, aus der Thallium anodisch als Oxyd — und nur als dieses — sich vollständig ausfällen läfst? und: Ist dieses Oxyd von einer solchen physikalischen Beschaffenheit, dafs es mit Sicherheit getrocknet, gewogen und in Rechnung gebracht werden kann?

Nach zahlreichen Versuchen kann ich jetzt beide Fragen mit Ja beantworten. Thallium läfst sich z. B. aus schwefelsaurer Lösung, die mit einigen Kubikzentimetern Aceton versetzt wurde, sehr vollständig und als ein schönes glattes, an der Elektrode äufserst festhaftendes Oxyd ausfällen. Dieses Oxyd läfst sich auch sehr gut trocknen, wägen und in definierter Formel in Rechnung bringen.

Da mein Ziel im Augenblicke nur war, ausfindig zu machen, ob wirklich eine solche anodische Fällung ausführbar war, habe ich nur mit reinen Thalliumsalzen die Versuche angestellt und keine Trennungsversuche von anderen Metallen gemacht.

Zuletzt habe ich eine Methode für Thalliumsulfat ausgearbeitet. Halogenverbindungen, Karbonate und Nitrate beider Valenzstufen des Thalliums sind ja sehr leicht in schwefelsaures Thallium überzuführen, und die hier beschriebene Methode ist dadurch auch für diese Verbindungen verwendbar.

Das Rezept für die Elektrolyse lautet folgendermafsen: 0.2—1.0 g des Sulfats wird in einer mattierten Platinschale in 80—100 ccm Wasser gelöst, mit 2—6 ccm normaler Schwefelsäure und 5—10 ccm Aceton versetzt und derart elektrolysiert, dafs die Schale als Anode und eine Platinscheibe als Kathode dient. Die Klemmen-

[1] NEUMANN, Theorie und Praxis der analyt. Elektrolyse, S. 154, 1897.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1888), 356.

spannung darf von 1.7—2.3 Volt variieren, wenn die Elektrolyse beinahe beendet ist, kann man ohne Schaden bis 2.5 Volt gehen, doch mufs eine starke Gasentwickelung an der Anode vermieden werden, da das Oxyd sich dadurch von der Elektrode loslöst. Die Stromstärke wird kaum mehr als 0.02—0.05 Ampère betragen, da die Lösung schlecht leitet. Die Temperatur mufs in dem Intervall von 50—55^0 und das Volum konstant gehalten werden.

Wenn $^1/_2$ ccm des Elektrolyten in 3—5 ccm 5$^0/_0$ Jodkaliumlösung keine oder nur Spur von Opaleszenz zeigt, so ist die Ausfällung zu Ende. Die Lösung wird dann schnell aus der Schale gegossen und das Oxyd mehrmals mit Wasser gespült, danach zweimal mit Alkohol, einmal mit Äther, und es wird dann in einem zuvor erwärmten Trockenschrank bei 160—165^0 in 20 Minuten getrocknet. Man kühlt in Exsikkator ab und wägt. Die Berechnung läfst sich dann mit dem Oxyd Tl_2O_3 ausführen.

Da es Interesse hat, die verschiedenen Momente dieser Arbeitsanleitung zu diskutieren, will ich ein wenig darauf näher eingehen.

Die Menge des Sulfats, die in Arbeit genommen wird, bedingt die Zeit, welche man auf die Elektrolyse verwenden mufs, um alles Thallium auszufällen. Das Verhältnis Thalliumsulfat: Thalliumoxyd ist ca. 1 : 1, es ist daher ganz unnötig, mehr als $^1/_2$ g in Arbeit zu nehmen, diese Menge beansprucht 7—10 Stunden. Hat man nichts dagegen, dafs die Elektrolyse länger dauert, so kann man auch mehr Substanz zur Analyse nehmen; die Beschaffenheit der Oxydschicht bleibt ganz dieselbe. Ein Zusatz von Alkalisulfat (1—2 g) fördert die Elektrolyse durch Verbesserung der Leitfähigkeit des Elektrolyten; nur mufs man dann das Oxyd sehr gut auswaschen, um nicht zu hohe Resultate zu erhalten.

Die Lösung mufs sauer sein und zwar aus zwei Gründen. Erstens wird in neutraler Lösung, wenn der Strom eine Zeit durch die Zelle gegangen ist, Hydroxyd in der Lösung ausgefällt; zweitens müssen Wasserstoffionen in genügender Menge vorhanden sein, um an der Kathode entladen zu werden (und so den Strom auf die Kathode überzuführen). Arbeitet man mit einer kleinen Kathode oder mit sehr schwach saurer Lösung, so werden die Wasserstoffionen an der Kathode schneller verbraucht, als sie hindiffundieren oder -wandern können, und dann scheidet sich auch metallisches Thallium an der Kathode ab, weil das Entladungspotential des Wasserstoffs mit abnehmenden Wasserstoffionen-Konzentration steigt.

Dasselbe findet natürlich auch statt, wenn man die Klemmenspannung zu hoch steigert; die Stromdichte wächst ja dadurch, und die Wasserstoffionen reichen, selbst wenn sie für niedrigere Klemmenspannung in genügender Menge vorhanden waren, jetzt nicht mehr aus.

Schon bei 1.7 Volt Spannung ist im allgemeinen die Zersetzungsspannung des Thalliums überschritten und Thalliumionen können demnach entladen werden. Wollte man diese Ausscheidung von Thallium vermeiden dadurch, dafs man eine sehr niedrige Klemmenspannung innehielte, so würde die Stromstärke unpraktisch klein werden. Sehr oft findet daher in der ersten Stunde der Elektrolyse eine Ausscheidung von Thallium als Metall statt, besonders wenn sich auch Alkalimetalle in der Lösung befinden. Diese Abscheidung schadet aber nicht, wenn nur genügend Säure zugegen ist. Nach einiger Zeit geht das ausgeschiedene Metall wieder in Lösung, und die Kathode bedeckt sich wie zuvor mit Glasbläschen.

Zu viel freie Säure darf die Lösung aber auch nicht enthalten, da das ausgeschiedene Oxyd in Schwefelsäure nicht vollständig unlöslich ist. Ich habe durch Ausprobieren die Grenzmenge der freien Säure so ungefähr gefunden und habe dann immer ziemlich weit unter dieser Grenze gearbeitet, weil die vorübergehende Ausscheidung des metallischen Thalliums meinen Beobachtungen nach die Ausscheidung des Oxyds weder schädigt, noch verzögert, während man, um diese Metallausscheidung völlig zu vermeiden, sehr leicht so viel freie Säure zusetzen mufs, dafs die Ausscheidung des Thalliums als Oxyd nicht vollständig wird. Wenn man sich tief unter der Säuregrenze hält, hat man auch den Vorteil, nicht bei Stromdurchgang auswaschen zu müssen, sondern kann einfach, wenigstens wenn man ein wenig schnell arbeitet, die Lösung aus der Schale giefsen und dann mit Wasser u. s. w., wie beschrieben, abspülen.

Die Acetonmenge mufs je nach der Dauer der Elektrolyse variiert werden. Für eine 17 Stunden dauernde Elektrolyse sind 10 ccm noch genügend. Ist zu wenig Aceton in der Lösung, so wird das Oxyd nicht so schön glatt und festhaftend. Welche Wirkung das Aceton eigentlich ausübt, ist wohl noch eine Frage, selbst wenn man die Meinung KAEPPELS teilen wollte, dafs es die Einwirkung der Zersetzungsprodukte des Acetons sein mufs, die dem Oxyd seine so günstige physikalische Beschaffenheit geben. Ich habe öfters feinmaschige Platindrahtnetze als Anoden benutzt und dann beobachtet, wie ein Strom von überaus kleinen Glas-

bläschen von der Anode in die Höhe stieg; dies scheint für die Auffassung, dafs es eben diese gleichzeitige Ausscheidung von Oxyd und den gasförmigen Zersetzungsprodukten des Acetons ist, die die brauchbare Form des Oxyds bedingt, zu sprechen.

Ein Volum gröfser als 100 ccm zu nehmen, ist nicht praktisch, weil man dann nicht genügend scharf das Ende der Ausfällung ermitteln kann. Ich habe mit viel gröfserem Volum gearbeitet, das Oxyd hat dieselbe Zusammensetzung und sonstige Beschaffenheit, einerlei, ob es aus konzentrierter oder verdünnter Lösung gefällt wird; ich habe aber in diesen Fällen zwei Platinnetze als Anoden benutzt, und wenn ich nicht mehr in Jodkaliumlösung Reaktion mit dem Elektrolyt hervorbringen konnte, habe ich ein frisches Netz als Anode eingehängt und 2 oder 3 Stunden weiter elektrolysiert, um sicher zu sein, dafs alles Thallium ausgefällt war.

Der angegebene Nachweis von Thalliumspuren mit Jodkalium ist natürlich nicht absolut. Wenn $^1/_2$ ccm eine Thalliumsulfatlösung in 5 ccm $5^0/_0$iger Jodkaliumlösung keine Opaleszenz hervorruft, sind weniger als 0.00001206 g Tl in 1 ccm der Thalliumlösung. Wünscht man die Ausfällung sicher bis untcr die Grenze der chemischen Nachweisbarkeit zu bringen, so ist es erforderlich, noch einige Stunden weiter zu elektrolysieren, und in solchem Falle ist es ganz praktisch, mit Netzanoden zu arbeiten, von welchen man zu diesem Zwecke mehrere haben mufs.

Die gewöhnlichen Elektrolysenschalen und die dazu gehörigen Scheibenelektroden sind ja aber so bequem zu wägen, zu reinigen und überhaupt zu handhaben, dafs ich mir besondere Mühe gegeben habe, gerade die Umstände festzustellen, unter denen man diese Sachen benutzen konnte.

Die Temperatur darf während der Elektrolyse nicht stark variieren, besonders nicht zu hoch steigen, weil sich sonst Gasbläschen an der Anode bilden und rein mechanisch die Oxydbildung stören. Man kann wohl bis 65° gehen, doch habe ich das angegebene Intervall 50—55° am günstigsten gefunden, und es ist sehr leicht diese Temperatur innezuhalten. Ich habe dabei einen gewöhnlichen Bunsenbrenner benutzt; zwischen diesem und der Platinschale waren drei ganz dünne Asbestscheiben angebracht, die oberste von diesen war 1 cm von der Schale entfernt, die Asbestscheiben mit Hilfe einiger Stücken eines Glasstabes ca. $^1/_4$ cm von einander getrennt.

Wenn das Oxyd trocken wird, und man dann Wasser in die Schale giefst, um es wieder zu benetzen, löst es sich in ganz dünnen Häutchen los, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit umherschwimmen. Man mufs daher während der Elektrolyse den Wasserstand mindestens konstant halten.

Ich habe die Schale mit einer in der Mitte durchgeschnittenen Glasplatte zugedeckt. In dieser waren kleine Ausschnitte angebracht für das Thermometer, den Draht, der die Kathode trug, und die Spitze einer Pipette, aus welcher Wasser ganz langsam auf die Mitte der Kathode niedertröpfelte. Mit einem Stück Gummischlauch und einem Quetschhahn oben und unten, wie KAEPPELS es auch angibt, an der Pipette angebracht, läfst es sich sehr leicht erreichen, den Wasserzuflufs so zu regulieren, dafs das Volum ganz langsam gröfser wird, so dafs die Flüssigkeit zuletzt etwa $^1/_2$ cm über dem obersten, ziemlich regelmäfsigen Rande des Oxyds steht. Man ist bei langsam steigendem Niveau sicherer vor Störungen durch Trockenwerden, als wenn man nur genau das Oxyd mit der Lösung gedeckt zu halten bestrebt ist.

Das ausgeschiedene Oxyd hat eine schöne Sepiafarbe. Es haftet so fest an der Elektrode, dafs man es mit Filtrierpapier abtrocknen kann. Ich habe dies immer getan, wenn ich Netzanoden benutzte, weil sich sonst stets viel Wasser in den Maschen hielt.

Beim Trocknen zeigt sich folgendes: das Oxyd wird erst leichter, dann schwerer, wie ein Beispiel am besten zeigen kann.

Zeit des Trocknens in Minuten	Gewicht des Tl-Oxyds in Gramm
5	0.2109
25	0.2084
55	0.2088
115	0.2105
235	0.2126
415	0.2144

Es wurde ein gewöhnlicher, mit einem Bunsenbrenner geheizter Trockenschrank benutzt, und die Schwankungen des Gewichts sind wahrscheinlich folgendermafsen zu erklären: Erst ist das Oxyd nicht trocken, das erste Gewicht nach 5 Minuten z. B. ist zu hoch, dann verdampft das Wasser, zugleich beginnt aber die Einwirkung der Verbrennungsprodukte des Gases auf das Oxyd. Dabei findet durch

schweflige Säure eine Reduktion von dreiwertigem zu einwertigem Thallium statt, und gleichzeitig wird Karbonat und Sulfat gebildet. Meiner Meinung nach ist es dabei wesentlich die schweflige Säure, die bei der Gewichtsvermehrung eine Rolle spielt. WERTHER,[1] der dasselbe Phänomen der Gewichtsvermehrung beim Trocknen bespricht, schreibt es hauptsächlich der Kohlensäure zu, doch erwähnt er, dafs er auch Schwefelsäure im Oxyd nach dem Trocknen findet.

Die praktische Frage, wie man das Oxyd trocknen mufs, um zu dem wirklichen Gewicht zu kommen, wäre am leichtesten gelöst durch einen elektrischen Trockenschrank, wo weder Kohlensäure noch schweflige Säure während des Trocknens über dem Oxyd hinwegstreicht. Ein Gastrockenschrank, in welchen die Heizgase nicht hineindringen könnten, wäre natürlich ebenso brauchbar.

Die Luftkohlensäure allein macht nicht viel, und das Oxyd ist durchaus nicht hygroskopisch. Zum Beispiel dafür können folgende Gewichte dienen. Oxyd auf einer Platinschale ausgefällt wog, $2^1/_2$ Stunden bei 160° getrocknet 0.2636 g; nach zwölfstündigem Stehen frei im Laboratorium 0.2643 g, nach weiteren 48 Stunden 0.2647 g.

Da ich keinen elektrischen Trockenschrank hatte oder mir einrichten konnte, habe ich versucht, den Minimumpunkt der Gewichte auszufinden, und eben weil es sich hier um einen Minimumpunkt handelt, führt man ja nicht grofse Fehler ein, wenn man ein wenig vor oder nach diesem Punkte das Gewicht bestimmt. Man arbeitet nach meinen Beobachtungen ganz sicher, wenn man nicht über 20 Minuten bei 160—165° trocknet.

Damit man sehen kann, wie genau die Methode ist, führe ich einige Beispiele von Analysen an. Zum Vergleich füge ich die Resultate hinzu, die NEUMANN mit seiner Bestimmungsmethode erhalten hat.

Der Prozentgehalt von Thallium in Thalliumsulfat berechnet sich zu 80.98. Gefunden wurde nach NEUMANNS Methode

81.13 81.05 81.12 81.09.

Nach der Bestimmung als Oxyd

81.22 81.03 81.29 81.14.

[1] *Journ. prakt. Chem.* **91**, 392 und **92** (1864), 129.

Die mitgeteilte Bestimmung des Thalliums als Oxyd ist sehr leicht und ohne jede besondere Vorsicht oder Apparate auszuführen, ich bin besonders bestrebt gewesen, die Methode nach dieser Richtung auszubilden.

Das ausgeschiedene Oxyd ist kein Superoxyd in dem gewöhnlichen Sinne dieses Wortes. Es löst sich in Salzsäure ohne Chlorentwickelung, und die Lösung enthält zum gröfsten Teil dreiwertiges Thallium.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1903.

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Die Verhältnisse der Atomgewichte, von ARTHUR MARSHALL. (*Chem. Ztg.* **26**, 663—64.)

Physikalische Reinheit der Flüssigkeiten, von F. V. DWELSHAUVERS-DERY. (*Bull. Acad. roy. Belgique* **1902**, 347—49.)

Freiwillige Kernbildung und Kernbildung durch Schütteln von Lösungen, von C. BARUS. (*Philos. Mag.* [6] **4**, 262—69.)

Die Nebelbildung beim Evakuieren des über einer Flüssigkeit befindlichen Dampfraumes tritt bei manchen Flüssigkeiten auch bei völliger Staubfreiheit ein; anscheinend sind also Flüssigkeitskerne im Dampfraume vorhanden. Die durch Schütteln der Flüssigkeit in den Dampfraum gebrachten Flüssigkeitskerne halten sich dort bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden lange, besonders lange bei wässerigen Lösungen. Hier wirkt der Aufzehrung des kleinen Tropfens mit gröfserem Dampfdruck durch die grofse Flüssigkeitsmasse offenbar die Dampfdruckverminderung im Tröpfchen infolge der fortschreitenden Verdunstung des Lösungsmittels entgegen. *A. Thiel.*

Numerische Untersuchungen über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten. Über eine Ausdehnungsformel der Flüssigkeiten, von ED. MALLET u. L. FRIDERICH. (*Arch. Sc. phys. nat. Genève* **14**, 50—58.)

Über die Bildung von Mischkrystallen durch Sublimation, von G. BRUNI und M. PADOA. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11, I**, 565—69.)

Durch Sublimation einer durch Zusammenschmelzen zweier vollkommen mischbarer Körper erhaltenen Mischung wurden Mischkrystalle erhalten, welche die bei Löslichkeitsversuchen schon oft beobachtete Eigenschaft zeigten, von der schwerer flüchtigen (löslichen) Komponente weniger zu enthalten, als die ursprüngliche Mischung. *A. Thiel.*

Leitvermögen und Atomwärme der Metalle, von FRANZ STREINTZ. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 847—53.)

Molekularattraktion, von J. E. MILLS. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 209 bis 236.)

Mathematischer Ausdruck des Valenzgesetzes, von GEOFFREY MARTIN. (*Chem. News* **86**, 64—65.)

Beschränkungen des Massenwirkungsgesetzes, von WILDER D. BANCROFT. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 190—92.)

Studien über Dampfzusammensetzung, von H. R. CARVETH. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 237—56.)

Eine Ableitung der Phasenregel, von J. E. TREVOR. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 185—89.)

Stabilität des Gleichgewichtes in monovarianten Systemen, von PAUL SAUREL. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 257—60.)

Fundamentalgleichungen des multiplen Punktes, von PAUL SAUREL. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 261—64.)

Struktur der Metalle und binären Legierungen, von WILLIAM CAMPBELL. (*Journ. Franklin Instit.* **154**, 1—16.)

Methoden zur Herstellung homogener Metalle und Legierungen und Ermittelung ihrer Struktur. *A. Thiel.*

Die Lösungseigenschaften von Flüssigkeitsgemischen in Beziehung zu dem chemischen Charakter und den Lösungseigenschaften ihrer Komponenten, von HARRY MEDFORTH DAWSON. (*Journ. Chem. Soc. London* **81**, 1086—97.)

Die Löslichkeit eines dritten Stoffes in Mischungen zweier Lösungsmittel ist, wie längst bekannt, nicht immer berechenbar aus der Löslichkeit in jeder einzelnen Komponente nach der Mischungsregel, sondern kann auch gröfser oder kleiner sein, als der berechnete Wert. Als gelöster Stoff wurde Jod gewählt, als Lösungsmittel u. a. Benzol, Schwefelkohlenstoff, Toluol. *A. Thiel.*

Über die Hydratbildung in wässerigen Lösungen, von O. SCHMATOLLA. (*Apoth. Ztg.* **17**, 490—91.

Aus der Kurve der Dichten von Alkohol-Wasser-Mischungen schliefst der Verfasser in schon oft von anderen angewendeter Weise auf Hydrate mit $^1/_{16}$, $^1/_8$, $^1/_3$ und 1 Molekel Wasser. Die Bestätigung dieses Befundes durch Anwendung verschiedener anderer Untersuchungsmethoden bleibt abzuwarten. *A. Thiel.*

Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. III., von F. A. H. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 331—45.)

Gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, von EUG. CHARABOT und J. ROCHEROLLES. (*Compt. rend.* **135**, 175—77.)

Das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Lösungen, von W. HITTORF. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektr. Ges. Würzburg, Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 481—83.)

Über das Leitvermögen von Lösungen mit Äthylbromid als Lösungsmittel, von W. PLOTNIKOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 466 bis 472.)

Aluminiumbromid und die komplexe Verbindung desselben mit Äthylbromid, Brom und Schwefelkohlenstoff sind in Äthylbromid merklich ionisiert; bei der Elektrolyse scheidet Aluminiumbromid an der Kathode Metall aus. *A. Thiel.*

Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen, von HAROLD A. WILSON. (*Philos. Mag.* [6] **4**, 207—14.)

Bei Temperaturen von 1200—1350° wurde die Leitfähigkeit eines mit Alkalisalzen beladenen Luftstromes gemessen. Es ergab sich dabei das interessante Resultat, dafs auch hier das FARADAYsche Gesetz gilt. Eine Ionisation der verdampften Salze ist mithin nicht unwahrscheinlich. *A. Thiel.*

Relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril, von HERMAN SCHLUNDT. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 159—71.)

Die Zunahme der Überführungszahl des Silbers in Pyridin und Acetonitril bei steigender Verdünnung wird erklärt durch die Annahme einer „starken Affinität zwischen Salz und Lösungsmittel", wofür auch die Existenz eines Doppelsalzes von Silbernitrat mit Pyridin sprechen soll. — Herleitung und Zweck dieser „Affinität" scheinen mir, im Gegensatze zum Verfasser, nicht besonders plausibel. *A. Thiel.*

Ist die Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? von JACQUES LOEB. (*Pflügers Archiv* **91**, 248—64.)

An der Hand von Versuchen wurde nachgewiesen, dafs die physiologische Wirkung der Ionen keineswegs eine Funktion ihrer Wertigkeit, sondern eine spezifische Eigentümlichkeit jeder einzelnen Ionenart ist. *A. Thiel.*

Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen, von HANS JAHN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 257—301.)

Die Erweiterung der Theorie der verdünnten Lösungen besteht in einer Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung zwischen den Ionen und den ungespaltenen Anteilen und zwischen den Ionen untereinander. Die rechnerische Verwertung dieser Annahme ergibt befriedigende Resultate. *A. Thiel.*

Über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung. Zugleich ein Nachtrag zu der Mitteilung über Kathodenauflockerung und Zerstäubung, von F. Haber. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 541—52.)

Manche Legierungen eines edleren Metalles mit einem unedleren zeigen das Potential des edleren, was am einfachsten durch Deckschichtbildung, d. h. durch Herauslösung der unedleren Metalles aus der Oberfläche, erklärt wird. *A. Thiel.*

Ionenphänomene bei Farbstoffen, von Arthur G. Green. (*Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie* **1**, 413—14.)

Der Verfasser beschäftigt sich u. a. mit der viel umstrittenen Frage der Indikatorwirkung des Phenolphtaleins. Seine Erörterungen fuſsen auf folgenden Beobachtungen. Eine wässerige Lösung von Phenolphtalein wird durch wenig Alkali zwar rot gefärbt, durch einen groſsen Überschuſs davon aber fast völlig entfärbt. Diese schwache Färbung wird auch durch geringen Säurezusatz nicht mehr beeinfluſst; Ansäuern ruft wieder Farblosigkeit hervor, darauffolgender Zusatz von Alkali aber nicht mehr die ursprüngliche intensive Rotfärbung, sondern den neuen, mattroten Farbenton. Wenn jedoch die angesäuerte Lösung gekocht wird, so tritt nach dem Abkühlen beim Versetzen mit Alkali wieder die intensiv rote Farbe auf.

Hieraus zieht der Verfasser den Schluſs, daſs das Verschwinden der roten Farbe in der stark alkalischen Lösung nicht von einem Rückgange der Dissoziation, sondern von einer Umlagerung in der Molekel herrühre.

Die Annahme einer intramolekularen Umlagerung in stark alkalischer Lösung ist sehr naheliegend; an einen Rückgang der Ionisation des roten Kaliumsalzes des Phenolphtaleins ist mit Rücksicht auf die Verdünnung, in der es vorliegt, und auf die Gröſsenordnung des Konzentrationsunterschiedes der Kalilauge, dann aber auch deswegen nicht zu denken, weil nicht nur die Intensität, sondern auch der Charakter der Farbe geändert wird. Die Frage nach dem Zustandekommen der gewöhnlichen roten Phenolphtaleinfärbung wird durch die angeführten Tatsachen natürlich nicht berührt und wird zweckmäſsig durch die bekannte Annahme von Ionenphänomenen beantwortet.

Die durch starke Alkaleszenz bewirkte Umlagerung wird offenbar durch Kochen in schwach saurer Lösung rückgängig gemacht.

Ferner geben Fuchsin, Krystallviolett und Malachitgrün mit Salzsäure gelbe Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser rot, bezw. violett und grün werden, beim Verdünnen mit gesättigter Kochsalzlösung oder anderer Chloridlösung aber gelb bleiben, ja nach erfolgtem Umschlage durch Verdünnung infolge des Zusatzes der Salzlösungen wieder gelb werden. Natriumacetat hindert dagegen den Umschlag nicht.

Da sich nach dem Verfasser diese Erscheinungen nicht durch „Unter-

lrückung der Ionenbildung durch das Kochsalz" erklären lassen, nimmt r die Bildung komplexer Metalldoppelchloride an.

Einfacher erscheint die Annahme, daſs die Zurückdrängung der Ioniation der Salzsäure durch die Chlorionen überkompensiert wird durch onisationsfördernde Neutralsalzwirkung des Kochsalzes, die sowohl die ıure Reaktion verstärkt, als auch die Ionisation des Farbstoffsalzes beünstigt, also der Hydrolyse entgegenwirkt, während die letztere durch 'atriumacetat als das Salz einer schwachen Säure begünstigt wird.

A. Thiel.

'ber Normalelemente, von R. Luther. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 493—96.)

Die elektromotorische Kraft von Elementen mit krystallwasserhaltigem odenkörper wird durch gelöste fremde Stoffe geändert, da infolge der ınderung der Dampfspannung neues Hydrat sich auflösen muſs. Wasser:eie Bodenkörper bleiben unbeeinfluſst. *A. Thiel.*

lektrolytische Wirkung von Säure-Alkaliketten, von Berthelot. (*Compt. rend.* **135**, 129—33.)

Inipolare elektrische Ströme in Elektrolyten, von C. Christiansen. (*Ann. Phys.* [4] **8**, 787—97.)

Bei der Elektrolyse einer 0,1 $^0/_0$igen, für Salpetersäure normalen ıösung von Merkuronitrat geht beim Anlegen von Spannungen zwischen).1 und 0.57 Volt ungefähr der gleiche Strom durch den Elektrolyten, ınabhängig von der Spannung. Diese Erscheinung läſst sich befriedigend lurch Änderung der Wasserstoffpolarisation der Kathode erklären.

A. Thiel.

Beziehungen zwischen Stromstärke und sichtbarer elektrolytischer Wirkung, von Berthelot. (*Compt. rend.* **135**, 5—8.)

Einfluſs der Selbstinduktion auf den ultravioletten Teil von Funkenspektren, von Eugène Néculcéa. (*Compt. rend.* **134**, 1494—96.)

Dissoziierende Wirkung der verschiedenen Gebiete des Spektrums auf Stoffe, von Gustav le Bon. (*Compt. rend.* **135**, 32—35.)

Geschwindigkeit der Reaktion, bevor vollständiges Gleichgewicht und der Übergangspunkt erreicht sind. II., von Meyer Wildermann. (*Philos. Mag.* [6] **4**, 270—77.)

Anorganische Chemie.

Bemerkungen zu A. Bach: Einwirkung von H_2O_2 auf Permangansäure, von Geoffrey Martin. (*Chem. News* **86**, 50—51.)

Der Verfasser verteidigt die von Traube gemachte Annahme von :weiwertigem Wasserstoff im Hydroperoxyd durch den Hinweis auf Ver-

bindungen, wie Na_2H_2 in denen der Wasserstoff ebenfalls zweiwertig zu sein scheint. *A. Thiel.*

Über die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite, von C. GRAEBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2753—56.)

Entsprechend der Schwäche der unterchlorigen Säure und ihrer Unbeständigkeit in nichtionisierten Zustande sind Hypochlorite nur in alkalischer Lösung längere Zeit unverändert haltbar; im Gegensatze hierzu sind Hypobromite auch in stark alkalischer Lösung sehr unbeständig.
A. Thiel.

Zur Kenntnis der Elektrolyse, zumal der Alkalichloride, an platinierten Elektroden, von F. FOERSTER und E. MÜLLER. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektroch. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 515—40.)

Über das Verhalten von Brom gegen Entladungen hochgespannter elektrischer Ströme, von K. KELLNER. (*9. Hauptvers. d. Dtsch elektroch. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 500—504.)

Reiner, trockener Bromdampf wurde der Einwirkung TESLAscher Ströme von 250000—300000 Volt in Glasgefäfsen ausgesetzt. Nach einiger Zeit zeigte sich die Glaswand mit gelben Kryställchen bedeckt, während das Brom zum Teil verschwunden war.

Ob es sich um eine Einwirkung des Broms auf das Glas oder eine Umlagerung (analog der Ozonisation des Sauerstoffs) — die beim Chlor unter den gleichen Bedingungen nach seinem veränderten chemischen Verhalten anzunehmen ist — handelt, mufs bis zur genauen Analyse des beobachteten gelben Körpers dahingestellt bleiben. *A. Thiel.*

Die Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse, von ERICH MÜLLER und O. FRIEDBERGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2652—59.)

An Bleisuperoxydanoden, an denen sich der Sauerstoff erst bei besonders hoher Spannung gasförmig abscheidet, oxydiert sich Jodsäure im Zustande wässeriger Lösung leicht zu Überjodsäure. *A. Thiel.*

Gase der Atmosphäre, von H. F. KELLER. (*Journ. Franklin Inst.* **154**, 47—57.)

Durch komprimierten Sauerstoff veranlafste Explosionen, von FRIEDRICH RUSSIG. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 717.)

Die flüssige Luft, von D'ARSONVAL. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, 433 bis 460.)

Durch komprimierten Sauerstoff verursachte Explosionen, von L. MICHAELIS. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 759—61.)

Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie, von ALFRED COEHN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2673—77.)

Es wurde gefunden, dafs Dimethylpyron Kationen bildet. *A. Thiel.*

Über das elektrochemische Verhalten des Schwefels, von F. W. KÜSTER und WOLDEMAR HOMMEL. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektroch. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 496—500.)

Die Messungen an Platin- und an Silberelektroden in Polysulfidösungen, die für freien Schwefel gesättigt, also in bezug auf die Konentration des letzteren definiert waren, ergaben Werte, die mit der Anahme völlig übereinstimmten, dafs Schwefel elektrochemisch als zweivertiger Anionenbildner wirksam ist. Demgemäfs betrug die Differenz ler elektromotorischen Kräfte zweier für Schwefel gesättigten Natriumulfidlösungen, deren Konzentration sich um eine Zehnerpotenz unterscheidet, 3.5 Millivolt. *A. Thiel.*

Über die Bildung der Dithionsäure, von U. ANTONY. (*Gazz. chim. ital.* **32**, I, 514—17.)

Direkte Hydrogenation der Stickstoffoxyde durch die Kontaktmethode, von PAUL SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Compt. rend.* **135**, 278 bis 281.)

Reduziertes Nickel und Kupfer (letzteres bei höherer Temperatur) wirken auf ein Gemisch von Wasserstoff mit Stickstoffoxydul, -oxyd oder -dioxyd in der Weise katalytisch ein, dafs bei grofsem Überschufs an Wasserstoff gebildet werden: Stickstoff und Wasser, bezw. Stickstoff, Ammoniak und Wasser, bezw. Ammoniak und Wasser. Bei wachsendem Gehalt des Gemisches an Stickstoffoxyden wächst die Menge der Nebenprodukte. *A. Thiel.*

Über ein wahrscheinlich neues Oxyd des Stickstoffs, von DEMETRIO HELBIG. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11**, II, 57.)

Der fragliche Stoff entsteht aus flüssiger Luft durch elektrische Funken als feste, flockige Masse. *A. Thiel.*

Über die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe, von A. LANGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 725—31.)

Über die unterhalb 100° entstehenden Gemische von Schwefel und Phosphor, von R. BOULOUCH. (*Compt. rend.* **135**, 165—68.)

Schwefel und Phosphor bilden isodimorphe Mischungsreihen, eine reguläre bei vorherrschendem Phosphor-, eine rhombische bei vorherrschendem Schwefelgehalt.

Das eutektische Gemisch beider Krystallarten besteht aus 22.8 % Schwefel und 77.2 % Phosphor und schmilzt bei 9.8°. Dadurch kann bei oberflächlicher Beobachtung eine Verbindung von Phosphor und Schwefel vorgetäuscht werden.

Wieder ein lehrreiches Beispiel, wie bei exaktem Arbeiten auf dem Boden einer physikalisch-chemischen Betrachtungsweise so manche sogenannte Verbindung, wie sie zahllos beschrieben und geglaubt worden sind, sich als wesenloses Phantasiegebilde erweisen kann! *A. Thiel.*

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure, von L. W. Mac Cay. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **24,** 661—67.)

Der Verfasser nimmt eine Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure in dem Sinne an, dafs stufenweise unter Abspaltung von Hydroxylionen das Ion SH′ in das gebildete Kation eintritt, z. B. H_3AsO_4, $H_2AsO_3^{\cdot}$, H_3AsO_3S, $H_2AsO_2S^{\cdot}$, u. s. f. bis zum Auftreten der Verbindung H_3AsS_4, die unter Abscheidung von Pentasulfid und Schwefelwasserstoff zerfällt. *A. Thiel.*

Darstellung und Eigenschaften eines Vanadiumsilicids, von H. Moissan und Holt. (*Compt. rend.* **135,** 78—81.)

Die aus Vanadiumoxyd V_2O_3 mit Silicium im elektrischen Ofen oder aus Vanadiumpentoxyd mit Silicium und Magnesium nach Goldschmidt erhaltene Verbindung VSi_2 ist ein äufserst beständiger, sehr harter Stoff und konnte in metallglänzenden Prismen beoachtet worden. *A. Thiel.*

Bildungsweisen des Diamanten, von A. Ludwig. (*Chem. Ztg.* **26,** 677—80.)

Zur Geschichte der Entdeckung des künstlichen Graphits, von Edward G. Acheson. (*Chem. Ztg.* **26,** 641.)

Fähigkeit des Kohlenstoffs, Ionen zu bilden, von Jean Billitzer. (*Monatsh. f. Chem.* **23,** 502—11.)

Der Verfasser hat, nachdem er das Acetylen in wässeriger Lösung als sehr schwache Säure erkannt, elektrolytische Versuche mit Salzen des Acetylens angestellt und dabei mit sehr schwachen Strömen an der Anode einer Abscheidung von Kohlenstoff erhalten. Damit ist eine weitere Stütze für die Annahme von Ionen der Form C_2H' bezw. C_2'' geliefert. *A. Thiel.*

Einflufs der Anwesenheit von Wasserstoff auf die Stärke der Linien des Kohlenstoffspektrums, von Arthur M. Herbert. (*Philos. Mag.* [6] **4,** 202—207.)

Ein im Rot liegende Linie des Kohlenstoffspektrums wird bei Anwesenheit von Wasserstoff in steigender Konzentration immer schwächer und verschwindet schliefslich vollständig. *A. Thiel.*

Elektrolytische und chemische Versuche über Silicium, von Th. Gross. (*Zeitschr. Elektrochem.* **9,** 99—101.)

Die Einwirkung von geschmolzenem Natriumdioxyd auf Metalle, (2. Arbeit), von WM. L. DUDLEY. (*Am. Chem. Journ.* **28**, 59—66.)

Nickel wird in die Verbindung $Ni_3O_4.2H_2O$, diese durch weiteres Erhitzen in Ni_3O_4 übergeführt, Eisen in $Fe_2O_3.H_2O$. Gold, Silber und Platin werden stark angegriffen, letzteres infolge seiner Natur als Säurebildner am meisten. *A. Thiel.*

Spektra von Kalium, Rubidium und Cäsium, von HUGH RAMAGE. (*Proc. Royal Soc. London* **70**, 303—12.)

Zwischen den Wellenlängen der Spektrallinien der Metalle der Kaliumgruppe (und zwar sowohl in der Hauptserie wie in den Nebenserien der Linien) und den Atomgewichten besteht ein zahlenmäfsiger Zusammenhang. *A. Thiel.*

Über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol, von E. H. RIESENFELD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 346—52.)

Jodkalium ist in reinem Phenol wenig, in mit Wasser (30 $^0/_0$) gesättigtem etwa ebenso stark ionisiert, wie in Wasser. *A. Thiel.*

Die Löslichkeit des Gipses, von GEORG A. HULETT u. LUCIUS E. ALLEN. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 667—79.)

Das Maximum der Löslichkeit von Gips liegt bei 40^0 und beträgt 0.015413 Mole im Liter. *A. Thiel.*

Metallgewinnung mittels Calciumkarbids, von B. NEUMANN. (*Chem. Ztg.* **26**, 716—19.)

Der Verfasser hat in den Reaktionsgasen bei der Reduktion von Bleioxyd mit Karbid neben Kohlendioxyd als wesentlichen Bestandteil Kohlenoxyd nachgewiesen. *A. Thiel.*

Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Chlorkalks, von HUGO DITZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 749—55.)

Die Bildung des Chlorkalks unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes, von F. WINTELER. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 773—80.)

Trockenes Chlor wirkt auf trockenes Calciumhydroxyd nicht ein, Wasser beschleunigt die Reaktion wesentlich. Vermutlich beruht die Chlorkalkbildung auf der Hydrolyse des Chlors zu Salzsäure und unterchloriger Säure. *A. Thiel.*

Noch einige Worte zur Meigenschen Reaktion, von G. WYROUBOFF. (*Bull. Soc. franç. Minér.* **25**, 69—71.)

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Borate des Baryums, von L. C. JONES. (*Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] **14**, 49—56.)

Baryummetaborat wird in wässeriger und alkoholischer Lösung von Kohlensäure zersetzt. Beim Erhitzen des Verdampfungsrückstandes tritt

wieder die umgekehrte Reaktion ein, doch verflüchtigt sich schon vorher ein Teil der Borsäure. *A. Thiel.*

Über das Atomgewicht des Radiums, von Frau Curie. (*Compt. rend.* **135**, 161—63.)

Die Bestimmung des Chlors im Radiumchlorid ergab für das Verbindungsgewicht des Radiums den Wert 225, der auf eine Einheit genau sein soll. *A. Thiel.*

Berylliumoxalate, von G. Wyrouboff. (*Bull. Soc. franç. Minér.* **25**, 71—84.)

Hydratation des Zinkoxyds, von De Forcrand. (*Compt. rend.* **135**, 36—39.)

Für amorphes und für krystallinisches Zinkhydroxyd wurden verschiedene Bildungswärmen aus Zinkoxyd und Wasser ermittelt. *A. Thiel.*

Über die Eigenschaften und die Konstitution der Zinkperoxyde, von De Forcrand. (*Compt. rend.* **135**, 103—106.)

Es handelt sich höchstwahrscheinlich bei den wasserhaltigen „Zinkperoxyden" um Verbindungen von Zinkhydroxyd mit Hydroperoxyd. *A. Thiel.*

Umwandlung des Zinksulfats, von H. T. Barnes und H. L. Cooke. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 172—77.)

Die zur Aufklärung der Frage angestellte Untersuchung, warum durch elektromotorische Messung am Clarkelement und durch Löslichkeitsbestimmungen verschiedene Umwandlungspunkte von Heptahydrat und Hexahydrat des Zinksulfats erhalten werden, ist resultatlos geblieben. *A. Thiel.*

Über die Suboxyde des Kadmiums, von S. Tanatar und M. Levin. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 495—501.)

Durch Erhitzen eines Gemenges von Kadmiumoxalat und -hydroxyd erhielten die Verfasser einen Körper der Formel Cd_3O_2. Die Tatsache, dafs sich daraus durch Quecksilber kein Kadmium extrahieren läfst, und dafs Salzsäure rascher darauf einwirkt, als auf ein künstliches Gemenge von Kadmium mit Kadmiumoxyd, die zum Beweise der Existenz eines besonderen Suboxyds herangezogen werden, dürften der ihnen beigelegten Beweiskraft entbehren, da es hierbei sehr auf die Art der Verteilung und die Feinheit des Pulvers ankommt. *A. Thiel.*

Über einige Rhodanverbindungen des Kadmiums, von Hermann Grossmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2665—69.)

Über die Fällung der Chloride und Bromide des Kadmiums, Quecksilbers und Zinns durch Schwefelsäure, von Georges Viard. (*Compt. rend.* **135**, 242—44.)

Berichtigung, von W. Spring. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **21**, 294.)

Das Molekularvolum des Kuprojodids ist 32.72, nicht 34.73.

A. Thiel.

Wasserfreie ammoniakalische Kuprichloride. Kuproammoniakradikale, von Bouzat. (*Compt. rend.* **135**, 292—95.)

Es wurden Salze dargestellt von den Formeln:

$$Cu(NH_2)_2.2HCl; \; Cu(NHNH_4)_2.2HCl; \; Cu(NNH_4)_2.2HCl.$$

A. Thiel.

Über die Ausfällung von Kupferchlorid und Kupferbromid durch Schwefelsäure, von Georges Viard. (*Compt. rend.* **135**, 168—70.)

Aus Kupferchloridlösungen fällt bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure wasserfreies Chlorid mit gelber Farbe; Kupferbromid fällt unter denselben Bedingungen schwarz. Diese Reaktion kann zum qualitativen Nachweis von Chlor und Brom benutzt werden; dazu dient eine Mischung von 1 Vol. 10 $^0/_0$iger Kupfersulfatlösung mit 10 Vol. konzentrierter Schwefelsäure. *A. Thiel.*

Elektrolyse des Silbernitrats, von A. Leduc. (*Compt. rend.* **135**, 23 bis 25.)

Die bei der Elektrolyse von Silbernitratlösungen mit verschiedenen Stromdichten beobachteten Erscheinungen bieten nichts Neues. *A. Thiel.*

Das elektrochemische Äquivalent des Silbers, von A. Leduc. (*Compt. rend.* **135**, 237—40.)

Einwirkung von Salzen auf Goldchlorid, von W. Oechsner de Coninck. (*Bull. Ac. roy. Belgique* **1902**, 316—18.)

Die Reduktion von Goldchlorid durch Mangansulfat und durch Uransulfat wird nicht, die durch Manganchlorür jedoch merklich durch Licht beschleunigt. *A. Thiel.*

Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Ammoniumplumbichlorids, von K. Elbs. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektroch. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 512—14.)

Plumbichlorid entsteht bei der Elektrolyse von Bleichlorid mit einer Bleianode und einer unter ihr befindlichen Kohlenanode, an der sich elektrolytisch Chlor entwickelt. *A. Thiel.*

Über den breiigen Zustand, welchen das Aluminium in der Nähe seines Schmelzpunktes annimmt, und über die Anwendung dieser Eigenschaft bei der Zerkleinerung dieses Metalles, von Albert Granger. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 789—90.)

Zur Kenntnis des Terbiums, von Robert Marc. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2382—90.)

Terbiumhaltige Gemische der Oxyde von seltenen Erden wurden als stark ockerbraune Substanzen erhalten. Die Färbung rührt von einem Superoxyd des Terbiums her; das durch Erhitzen in Wasserstoff darstellbare Oxyd ist anscheinend farblos. Die Existenz eines Absorptionsspektrums der Terbiumsalze ist ziemlich sicher. *A. Thiel.*

Die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf die Ceriterden, von R. J. Meyer und M. Koss. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 2622—26.)

Über das Ceriumsilicid, von Sterba. (*Compt. rend.* **35,** 170—72.)

Die Verbindung $CeSi_2$ wurde durch Schmelzen von Ceroxyd mit Silicium im elektrischen Ofen im krystallinischen Zustande erhalten. *A. Thiel.*

Über den Einfluſs eines Cergehaltes im didym- und praseodymhaltigen Lanthan, von Robert Marc. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35,** 2370—76.)

Ein geringer Cergehalt, der durch Hydroperoxyd und Ammoniumpersulfat nicht mehr nachweisbar ist, bewirkt eine Braunfärbung der Oxyde von Praseodym, Neodym und Lanthan oder deren Mischungen und veranlaſst die Bildung von Superoxyden, am leichtesten beim reinen Praseodymoxyd, in untergeordnetem Maſse bei Anwesenheit von Neodym- und Lanthanoxyd. *A. Thiel.*

Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Lanthans, von Harry C. Jones. (*Am. Chem. Journ.* **28,** 23—34.)

Durch Umwandlung des Oxyds in Sulfat wurde als Atomgewicht 138.77 gefunden. *A. Thiel.*

Die Krystallform des Didymoxalats, von G. Wyrouboff. (*Bull. Soc. franç. Minér.* **25,** 66—69.)

Schmelzpunkt von Chrom, von Ernest A. Lewis. (*Chem. News* **86,** 13.)

99 $^0/_0$iges nach Goldschmidt dargestelltes Chrom schmolz bei $1515^0 \pm 5^0$. *A. Thiel.*

Oxydierbarkeit des Chromhydrats, von Antony und Paoli. (*Gazz. chim. ital.* **32.** I, 518—25.)

Eine Lösung, die Chrom- und Mangansalz im Molekularverhältnis 8 : 1 enthält, fällt Alkali nicht aus. Beim Durchleiten von Luft durch eine solche Lösung bildet sich schlieſslich auch Chromat. *A. Thiel.*

Einwirkung der Salzsäure auf die Sesquisulfate des Aluminiums Chroms und Eisens, von A. Recoura. (*Compt. rend.* **135,** 163—65.)

Die vorliegende Arbeit bedeutet eine schöne Erweiterung unserer Kenntnisse von den komplexen Verbindungen der genannten drei Metalle, zu denen je auch die für die analytischen Chemie so wichtigen komplexen Schwefelsäuren gehören.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Chromisulfat entsteht z. B. die Verbindung $CrSO_4Cl.6H_2O$, welche bei niederer Temperatur zwar Sulfatreaktion, aber keine Chlorionenreaktion gibt. Beim Erhitzen auf 85° verliert sie eine Molekel Wasser und gibt dann in wässeriger Lösung auch die Sulfatreaktion nicht mehr. Letztere Verbindung erwies sich auf Grund kryoskopischer Beobachtungen aufserdem als Nichtelektrolyt. Das erstgenannte Chlorosulfat ist ein echtes Sulfat und enthält vermutlich das Chlor als Bestandteil eines komplexen Kations.

Das ganz komplexe Chlorosulfat, das überhaupt nicht merklich ionisiert ist, zerfällt in wässeriger Lösung allmählich durch Hydrolyse unter Abspaltung von Chlor- und Sulfationen. *A. Thiel.*

Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen (II.), von G. WYROUBOFF. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 719—33.)

Der Verfasser entwickelt seine Ansichten üder die Konstitution der komplexen Chromschwefelsäuren und stützt u. a. die äufserst unwahrscheinliche Annahme, dafs die RECOURAsche Sulfochromsäure bedeutend stärker sei, als Schwefelsäure durch die Angabe, dafs sie die letztere unter Wärmeentwickelung ersetze. Der Begriff der Stärke einer Säure scheint demnach vom Verfasser stillschweigend in einem für uns sehr ungewöhnlichen Sinne gebraucht zu sein.

Die am Schlusse erhobene Forderung, die in der anorganischen Chemie noch herrschende einfache Anschauungsweise abzuändern und den Begriff der multiplen Funktionen einzuführen, dürfte wenig Zustimmung finden.

Die Molekulargröfse ist bekanntlich unter verschiedenen Bedingungen verschieden, im festen Zustande sogar bis jetzt noch fast völlig unbekannt. Man sollte deshalb die Form der festen Stoffe immer so einfach schreiben, als irgend möglich. *A. Thiel.*

Einige Worte über die Überwolframsäure, Überuransäure und Übervanadinsäure, von L. PISSARSHEWSKI. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 472—83.)

Die Ammoniumwolframate, von THOMAS M. TAYLOR. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 629—43.)

Über eine Farbenreaktion der Uransalze und des Wasserstoffsuperoxyds, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 734—35.)

Uransalze geben mit Hydroperoxyd in Gegenwart von Kaliumkarbonat in grofser Konzentration eine rotgefärbte, in festem Zustande abscheidbare Verbindung des Uranperoxyds. *A. Thiel.*

Analytische Chemie.

Synthetische Analyse von festen Phasen, von WILDER D. BANCROFT. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 178—84.)

Die präzise Definition von chemischen Meſsinstrumenten, ein wichtiger Faktor zur Wertsteigerung analytischer Arbeit, von HEINRICH GOECKEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 707—15.)

Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse, von C. GLÜCKSMANN. (*Zeitschr. Österr. Apoth.-Ver.* **40**, 793—95.)

Über Titration von freiem Alkali bei Gegenwart von Nitriten, von KURT ARNDT. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **41**, 359—62.)

Über die Bestimmung des Schwefels in der Steinkohle und in Pyriten, von A. REITLINGER. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 457—61.)

Nachweis und Bestimmung minimaler Mengen von Schwefelwasserstoff in Steinkohlengas, von W. J. DIBDIN und R. G. GRIMWOOD. (*The Analyst.* **27**, 219—24.)

Nachweis von Salpetersäure in Gegenwart von Ferro- oder Ferricyanalkali, von AUGUSTE F. LEUBA. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 258.)

Titrimetrische Bestimmung der Doppelphosphate von Ammonium mit Kadmium, Kobalt, Mangan und Zink, von HENRY D. DAKIN. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **41**, 279—84.)

Die Ammoniumdoppelphosphate in der Analyse, von MARTHA AUSTIN. (*Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] **14**, 156—60.)

Die Verfasserin weist gelegentlich einer Besprechung der Methoden von DAKIN (*Zeitschr. analyt. Chem.* **39**, 784), deren gute Resultate sie Zufälligkeiten zuschreibt, darauf hin, daſs zur Fällung von Goochtiegeln nur Amphibolasbest, niemals der wenig beständige Serpentinasbest benutzt werden darf. *A. Thiel.*

Zwei Fehlerquellen bei der Arsenbestimmung, von A. J. MURPHY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 957—58.)

Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure, von J. MAI. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **41**, 362—65.)

Über den Marsh-Berzeliusschen Arsenniederschlag, von WILLIAM ACKROYD. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 900—905.)

Die Bestimmung des Vanadins, von H. CORMIMBOEUF. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 258—60.)

Vanadinsäure wird als Bleisalz gefällt, das Blei mit Schwefelsäure entfernt, das Filtrat verdampft. *A. Thiel.*

Über die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Isopentan, von K. W. CHARITSCHKOFF. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 461—65.)

Über die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs, von ERWIN RUPP und ALBERT SCHIEDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2191—95.)

Beim Versetzen von Rhodaniden in bikarbonathaltiger Lösung mit überschüssigem Jod tritt Oxydation zu Sulfat und Jodcyan ein. Letzteres macht beim Zurücktitrieren des Jods die Anwendung von Stärke unmöglich, ebenso wegen seiner eigenen gelben Farbe die Titration gröfserer Mengen Rhodan. Nach dieser Methode läfst sich Rhodanwasserstoff neben Halogenen und Cyanwasserstoff (Summe nach VOLHARD, Cyanwasserstoff mit Weinsäure entfernt) titrieren. *A. Thiel.*

Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde, von A. KOLB (*Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 59—64.)

Zur Abscheidung von Thorhydroxyd wird mit Vorteil Anilin benutzt. *A. Thiel.*

Über die Trennung des Berylliums, von G. WYROUBOFF. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 733—34.)

Über die beim Abfiltrieren von Schwefelzink entstehenden Trübungen, von OTTO MÜHLHÄUSER. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 731—32.)

Es handelt sich nicht um Schwefelzink, das durchgegangen oder aufgelöst und wieder ausgefallen ist, sondern um blofse Trübungen durch Schwefel. *A. Thiel.*

Über die Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden, von ERWIN RUPP und ALBERT SCHIEDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2430—34.)

Die Titration von Ferrocyaniden gelingt leicht und genau durch Einwirkung überschüssigen Jods in bikarbonathaltiger Lösung und Rücktitration mit Thiosulfat. Dieselbe Methode läfst sich auf Ferricyanide anwenden, nachdem man diese in stark alkalischer Lösung mit Ferrosalz reduziert hat. *A. Thiel.*

Beiträge zur Eisenanalyse, von GEORGE T. DOUGHERTY. *Chem. News* **86**, 28—30; *The Iron Age* **1902**.)

Apparate und Hilfsmittel.

Apparat für elektroanalytische Zwecke, von FRANZ HANAMAN. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 398—401.)

Verflüssigung der Luft durch Entspannung mit verwertbarer äufserer Arbeitsleistung, von GEORGES CLAUDE. (*Compt. rend.* **134**, 1568—70.)

Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. G. Claude über die Verflüssigung der Luft, von D'ARSONVAL. (*Compt. rend.* **134**, 1570.)

Bemerkung zur Veröffentlichung von Claude über die Verflüssigung der Luft, von L. Cailletet. (*Compt. rend.* **134**, 1571.)

Neuer Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl, von Westhoff. (*Chem. Ztg.* **26**, 521.)

Verfahren zur selbsttätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung bei Verbrennungen, von Ivo Deiglmayr. (*Chem. Ztg.* **26**, 520—21.)

Das bekannte Prinzip der Gaszufuhrregulierung durch Verschiebung einer Quecksilberoberfläche gegen die Ausströmungsöffnung wird in der Weise angewandt, dafs die Verschiebung der Quecksilbersäule durch den Druck der Verbrennungsprodukte der Substanz bei der Elementaranalyse bewirkt wird; bei zu hohem Drucke verlöschen dann die zur Verdampfung der Substanz dienenden Flammen.

Die Konstruktion des Apparates ist noch verbesserungsfähig, da die regulierende Oberfläche unnötig grofs ist im Verhältnis zum Querschnitt der übrigen Quecksilbersäule. *A. Thiel.*

Über die Genauigkeit des verbesserten Voltameters, von Theodore W. Richards und George W. Heimrod. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 302—30.)

Durch Trennung der beiden Elektrodenräume vermittelst eines Diaphragmas vermeiden die Verfasser die durch die Bildung von Silberoxyd und komplexen Silberkationen sowie von Silbernitrit an der Anode entstehenden Fehler. Die erzielte Genauigkeit war gewöhnlich gröfser als 0.008 $^0/_0$. Für das verbesserte Zellvoltameter wird die Bezeichnung Coulometer vorgeschlagen. Für die an ein Grammäquivalent gebundene Elektrizitätsmenge ergab sich der Wert 96580 Coulombs. *A. Thiel.*

Über Normalelemente, von W. Jäger. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektroch. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 485—93.)

Sowohl das Clark- als auch das Westonelement (letzteres mit 12—13 $^0/_0$ Kadmium) sind die geeignetsten Formen der Spannungsnormalen und besitzen den Vorzug leichtester Reproduzierbarkeit. Verschiedene Elemente gleicher Art weichen um nicht mehr als 0.0001 Volt untereinander ab.

Letztere Angabe stimmt durchaus mit den im Chemischen Institut zu Clausthal gemachten vielfachen Erfahrungen überein. *A. Thiel.*

Temperaturmessungen, von Morris W. Travers, George Senter und Adrien Jaquerod. (*Chem. News* **86**, 61—64.)

Zur Messung sehr tiefer Temperaturen, bei denen die Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff und Wasserstoff bestimmt wurden, bedienten sich die Verfasser des Wasserstoff- bezw. Heliumthermometers. Ferner wurden (in absoluter Zählung) folgende Daten ermittelt: Kritische Temperaturen

von Wasserstoff bezw. Helium 35° bezw. 10°; Schmelzpunkt von Wasserstoff 14.1°. Der Siedepunkt des Heliums wird bei etwa 6° angenommen.

A. Thiel.

Über die Messung hoher Temperaturen mit dem Pyrometer Wanner, von R. HASE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 715—17.)

Apparat zur Untersuchung der Kontaktwirkungen. Die Platinspirale, von A. TRILLAT. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 797—803.)

Die Darstellung von Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke, von H. N. MORSE und J. C. W. FRAZER. (*Am. Chem. Journ.* **28**, 1—23.)

Elektrisch geheizte Öfen mit Platinfolienbewickelung, von E. HAAGN. (*9. Hauptvers. Dtsch. elektroch. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 509—12.)

Elektrische Widerstandsöfen mit Platinfolienbewickelung eignen sich wegen ihrer Sauberkeit und umfassenden Verwendbarkeit zu genauen Untersuchungen bei hohen Temperaturen. Ihrer Benutzung oberhalb 1400° sind ziemlich enge Grenzen gesetzt durch das Leitendwerden des Röhrenmaterials.

Im Anschlusse hieran demonstrierte HERAEUS einen mit Knallgas geheitzten Iridiumröhrenofen, der sich zur Schmelzung von Quarz eignet. Letzterer hat wegen der Möglichkeit seiner Verwendung zum Blasen von Gefäfsen mit besonders schätzbaren Eigenschaften allgemeines Interesse gewonnen. *A. Thiel.*

Ein neuer Extraktionsapparat, von O. STEPHANI und TH. BÖCKER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2698—2700.)

Neue Laboratoriumsapparate, von F. PILZ. (*Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst.* **5**, 921—23.)

Kolben zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl, von A. KLEINE. (*Chem. Ztg.* **26**, 704.)

Schmelzpunktsbestimmungsapparat, von HERM. THIELE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 780—81.)

Als „Bad" dient ein mit Löchern versehener Kupferklotz, der entweder direkt oder mit Hilfe eines seitlich befestigten Stabes angeheizt wird. *A. Thiel.*

Bücherschau.

Meyers grofses Konversations-Lexikon. Ein Nachschlagewerk des allgemeinen Wissens. Sechste, gänzlich neubearbeitete und vermehrte Auflage. Mit mehr als 11 000 Abbildungen im Text und auf über 1400 Bildertafeln, Karten und Plänen, sowie 130 Textbeilagen. Erster Band: A bis Astigmatismus; zweiter Band: Astilbe bis Bismarck. Preis pro Band 10 Mark. (Leipzig und Wien, Bibliographisches Institut, 1903.)

Die Konversationslexika waren ursprünglich bestimmt, in bündiger Form Auskunft und Belehrung zu geben über Fragen, welche in der geselligen Unterhaltung der gebildeten Kreise besprochen zu werden pflegten, und deshalb behandelten sie Gegenstände der exakten Wissenschaften, der speziellen Techniken und so weiter wenig oder garnicht. Längst jedoch sind die Konversationslexika über diesen ursprünglichen Rahmen hinausgewachsen. Längst haben wir uns daran gewöhnt, in der stattlichen Bücherreihe ein Nachschlagewerk des allgemeinen Wissens zu erblicken und wir tragen deshalb auch kein Bedenken, in unserem Zeitalter der Naturwissenschaften von dem Konversationslexikon Auskunft zu verlangen über spezielle und allgemeine Fragen der exakten Wissenschaften, ja selbst der Fachmann wird nicht selten aus dem Konversationslexikon Anregung und Belehrung schöpfen können über Fragen seiner Spezialwissenschaft. Ein so grofses und weitverbreitetes Werk, wie Meyers Konversationslexikon, wird auch ohne Zweifel tagtäglich von Tausenden um Rat gefragt bezüglich chemischer Fragen der allerverschiedensten Art. Es ist deshalb für unsere Wissenschaft und ihre Stellung in der Welt keineswegs gleichgültig, wie die Chemie in der Enzyklopädie behandelt worden ist. Deshalb erscheint es gerechtfertigt, auch an dieser Stelle der soeben erscheinenden neuen Auflage die gebührende Beachtung zu schenken.

Es mufs nun zunächst ganz allgemein hervorgehoben und anerkannt werden, dafs das Meyersche Werk den Naturwissenschaften mehr Aufmerksamkeit schenkt, als das von seiten anderer ähnlicher Unternehmungen

geschieht. Schon das Studium der langen Liste naturwissenschaftlicher Mitarbeiter läfst gutes erwarten, denn mancher klangvolle Name findet sich hier verzeichnet. Hinsichtlich der Chemie im besonderen allerdings ist hier mit Bedauern festzustellen, dafs der klangvolle Name WALTER NERNST aus dem Mitarbeiterverzeichnis der fünften Auflage nicht in das der sechsten mit übergegangen ist. Beim Nachlesen einer Anzahl von chemische Gegenstände und Fragen behandelnden Artikeln gewann der Referent die Überzeugung, dafs das Werk durchaus auf der Höhe der Zeit gehalten worden ist. Auf einige Irrtümer resp. Unklarheiten, die zufällig bemerkt wurden, mag hier hingewiesen werden. Beim Argon ist angegeben spez. Gewicht des Gases 1.376 der Flüssigkeit 1.5; Siedepunkt — 186.9°; Schmelzpunkt 189.6°. Ammoniumhydroxyd ist in wässeriger Lösung bekannt. Beim Ammoniumchlorid ist die Darstellung bezüglich der Dissoziation beim Verdampfen durchaus unzutreffend.

Sehr viele der vom Referenten durchgelesenen Artikel chemischen Inhaltes lassen das eifrige Streben der Verfasser erkennen, das Werk auf der Höhe der Zeit, „modern“ zu erhalten. So findet man denn schon Fragen, die in der Fachliteratur erst in letzter Zeit erörtert wurden, resp. gegenwärtig noch erörtert werden, mehr oder weniger ausführlich behandelt (z. B. Bezugsgröfse für die Atomgewichtszahlen). Im allgemeinen scheint die angewandte und spezielle Chemie weitgehender berücksichtigt zu sein, als die allgemeine. Das löbliche Streben, auch das Neueste zu bringen, macht sich besonders auch in angemessener Würdigung erst kürzlich erschienener Lehrbücher bemerkbar.

Die Ausstattung von Meyers grofsem Konversationslexikon ist zu bekannt und zu sehr über jedes Lob erhaben, als dafs es gerechtfertigt wäre, hier noch näher darauf einzugehen. Wunderbar und wohl kaum noch zu übertreffen sind die Darstellungen der farbigen Tafeln. Nur durch die Massenfabrikation ist es erklärbar, dafs Bände von solchem Umfange und solcher Ausstattung zu einem so unverhältnismäfsig niedrigen Preise geliefert werden können. Wenn doch in der rein chemischen Literatur ähnliche Preisverhältnisse herrschten! *F. W. Küster.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten und technischen Hochschulen, von Dr. A. F. HOLLEMAN, o. Professor der Chemie an der Universität Groningen. Unter Mitwirkung des Verfassers herausgegeben von Dr. WILHELM MANCHOT, Privatdozent der Chemie an der Universität Göttingen. Zweite verbesserte Auflage. Mit zahlreichen Abbildungen und zwei Tafeln, 426 Seiten. Preis geb. 10 M. (Leipzig, Veit & Comp. 1903.)

Schon bei der Besprechung der ersten Auflage (diese Zeitschr. **25**, 419—420) wurde vorliegendes Buch als ein durchaus gelungener Versuch charakterisiert, die Errungenschaften der neueren allgemeinen Chemie dem Anfängerunterricht in ausgedehntester Weise zu gute kommen zu lassen.

Das Buch hat Anklang gefunden, wie das verhältnismäſsig schnelle Erscheinen der zweiten Auflage beweist. Es ist das ein erfreuliches, bekanntlich nicht allein stehendes Zeichen dafür, daſs die dringend notwendige Umgestaltung des Unterrichtes in der Chemie im Zuge ist. An der vorliegenden zweiten Auflage sind gröſsere Änderungen nicht notwendig gewesen, manches ist dazugekommen, manches aber auch gekürzt, so daſs der Umfang nicht vergröſsert zu werden brauchte. Es steht zu hoffen, daſs sich das gut ausgestattete Buch zu den alten Freunden recht zahlreiche neue hinzugewinnen wird. — Der Referent möchte den Verfasser auf die sehr unglückliche Fassung der Le Chatelierschen Regel auf S. 143 aufmerksam machen. Die Fassung, welche Ostwald der Regel in seinen Büchern zu geben pflegt, ist ungleich leichter verständlich (siehe z. B. „Grundlinien d. anorg. Chem.“ S. 136). *F. W. Küster.*

Principles of Inorganic Chemistry, by Harry C. Jones, Associate Professor of Physical Chemistry in the Johns Hopkins University. 521 Seiten mit 43 Figuren im Text. Preis $ 4.00. (New-York, The Macmillian Company, 1903.)

Harry C. Jones ist ein Autor von ungeheurer, echt amerikanischer Produktivität. Er fördert nicht nur durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen die Wissenschaft, seine erfolgreiche Laboratoriumsarbeit läſst ihm noch Zeit zu ausgedehntester Schreibtischarbeit, deren Produkt im kurzen Zeitraum von 3 Jahren vier umfangreiche Lehrbücher gewesen sind. (Vgl. diese Zeitschr. **25**, 349; **31**, 285; **31**, 287.) Der Zweck dieser Bücher war bislang, die groſsen Errungenschaften der neueren allgemeinen Chemie darzustellen und in den Ländern englischer Zunge bekannt und populär zu machen — ein Zweck, der sichtlich vollkommener erreicht wurde, als durch die zahlreichen analogen Bestrebungen in unserem konservativen Vaterlande. Der spezielle Zweck des neuesten Jonesschen Werkes ist nun, diese Errungenschaften schon für den ersten chemischen Unterricht, für die Vorlesung über anorganische Experimentalchemie zu verwerten, in der Weise, wie es bei uns in erster Linie Ostwald seit langen Jahren gefordert und schlieſslich auch in seinen „Grundlinien der anorganischen Chemie“ so meisterhaft durchgeführt hat. Jones' Darstellung beginnt mit einer Einleitung, die zwar kurz ist (14 Seiten), aber besser ganz fortgeblieben wäre; Verallgemeinerungen soll man aus pädagogischen Gründen erst bringen, wenn die zu grunde liegenden Einzeltatsachen bekannt sind. Die Darstellung des Speziellen beginnt mit Sauerstoff, dem natürlichen Normalelement, das bei den wichtigsten chemischen Vorgängen, die uns von Kindheit an vertraut sind, die Hauptrolle spielt. In deutschen Lehrbüchern und deutschen Vorlesungen ist ja leider der gekünstelte Anfang mit dem Wasserstoff noch immer sehr beliebt. Übrigens beteiligt sich Sauerstoff mit 50 %, Wasserstoff mit 1 % am Aufbau der bekannten Erdrinde. — Auffallend ist, daſs schon auf der ersten Seite, wo von Sauerstoff die Rede

ist, chemische Gleichungen geschrieben werden, die die Darstellung des Sauerstoffs betreffen, ohne dafs vorher die Grundlagen zum Verständnis dieser Gleichungen geschaffen wären. Das läfst gerade so wie die Darlegungen der Einleitung vermuten, dafs der Autor, dessen Spezialgebiet die physikalische Chemie ist, im Anfängerunterricht grofse Erfahrungen zu sammeln noch nicht Gelegenheit gehabt hat. Etwas stiefmütterlich behandelt sind in dem Buche die technisch wichtigen, in gröfserem Mafsstabe durchgeführten chemischen Prozesse, z. B. die Fabrikation der Schwefelsäure. Hier ist die Darstellung nicht nur dürftig, sondern in mancher Hinsicht nicht einmal einwandsfrei. Solche in so vielerlei Richtung auf das sorgfältigste durchgearbeitete Verfahren geben trefflichen Anlafs, auf allgemeine wichtige Verhältnisse und Beziehungen hinzuweisen, die von gröfster Bedeutung sind. Da in den Lehrbüchern der technischen Chemie die theoretische Seite der Prozesse ganz vernachlässigt ist, sollte hier erst recht Gelegenheit genommen werden, zu zeigen, wie den Forderungen der Theorie in der Praxis oft auf das weitgehendste Rechnung getragen wird, wie Theorie und Praxis von einander lernen können und gelernt haben. Die auf Seite 190 gegebene Formulierung der „Hydrate“ der Schwefelsäure würde man manchem anderen verzeihen, ein Harry C. Jones aber sollte nicht ohne Kritik die Gedankenlosigkeiten anderer nachschreiben. — Trotz solcher und ähnlicher Anlässe zu Beanstandungen, die das Buch wohl infolge etwas überstürzter Produktion aufweist, die z. T. aber auch wohl darauf zurückzuführen sind, dafs das eigentliche Arbeitsgebiet des Autors ein anderes ist, mufs es im ganzen betrachtet als ein wohl gelungener Versuch betrachtet werden, den Unterricht in der anorganischen Chemie durch weitgehende Heranziehung der Errungenschaften der allgemeinen Chemie zu vertiefen und zeitgemäfs umzugestalten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs der so überaus rührige Autor anläfslich der sicher bald notwendig werdenden neuen Auflage seine verdienstliche Arbeit mehr und mehr vervollkommnen wird. *F. W. Küster.*

Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von Prof. Dr. R. Frühling. Zum Gebrauch für die Laboratorien der Zuckerfabriken, für Chemiker, Fabrikanten, Landwirte, Steuerbeamte, technische und landwirtschaftliche Lehranstalten. 505 Seiten mit 134 Abbildungen. Preis 12 Mark, geb. 12.80 M. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1903.)

Obwohl der Interessentenkreis für das vorliegende, verhältnismäfsig sehr umfangreiche Werk naturgemäfs nur ein eng umgrenzter ist, erlebt es doch fortgesetzt in relativ kurzen Zwischenräumen neue Auflagen. Es ist das das beste Zeugnis, das dem Buche von seiten der zur Beurteilung kompetentesten Fachgenossen, den Spezialisten des Zuckers, ausgestellt

werden kann. Der grofse Erfolg des Buches ist ohne Zweifel in erster Linie darauf zurückzuführen, dafs der Verfasser andauernd auf das emsigste bemüht ist, alle Fortschritte in Wissenschaft und Technik, in Methoden und Apparaten sofort für seine Arbeit zu verwerten. Das macht sich auch wieder an der neuen Auflage bemerkbar, die der vorhergehenden gegenüber recht beträchtliche und zum Teil recht mühevolle Erweiterungen und Verbesserungen aufweist. So wurden alle Volumangaben auf das wahre Liter bezogen, als Normaltemperatur 20° C. durchgeführt, neue Tabellen aufgenommen u. s. w. Alle Atomgewichte und Molekulargewichte sind auch in diesem rein technischen Werke sachgemäfs auf Sauerstoff gleich 16 bezogen — eine Tatsache, die auch ihr Scherflein dazu beitragen wird, die Zahl der dozierenden Fachgenossen zu verringern, welche glauben, die Wasserstoffeinheit im Unterrichte nicht entbehren zu können. Denn man wird die jungen Chemiker im Unterricht doch nicht ohne zwingenden Grund, nur einem sehr anfechtbaren Prinzip zu Liebe, an Zahlenreihen gewöhnen wollen, die sie später in der Praxis nirgends gebrauchen können.

F. W. Küster.

Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen, von Dr. Leopold Spiegel, Privatdozent an der Universität Berlin. 912 Seiten. Preis 20 M., geb. 22 M. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1903.)

Das vorliegende Buch ist eine Monographie des Stickstoffs und seiner Verbindungen von erschreckendem Umfange. Der Autor hat mit grofsem Fleifse alles zusammengetragen, was vom Stickstoffe und seinen Verbindungen bekannt ist und was über dieselben spekuliert wurde. Das Werk ist also keineswegs nur ein „Beilstein“ der Stickstoffverbindungen, wie in der Ankündigung gesagt ist, denn der „Beilstein“ bringt doch wesentlich nur tatsächliches. Hierdurch, sowie durch eine ausführliche, überall den Zusammenhang wahrende Schreibweise ist der grofse Umfang der Monographie entstanden. — Ob ein Werk, wie das vorliegende, einem in gröfseren Kreisen empfundenen Bedürfnis entspricht, kann zweifelhaft erscheinen, da zu verschiedene Gebiete der Chemie, die kein Forscher übersehen, geschweige denn beherrschen kann, hier zusammengestellt werden. Es drängt sich unwillkürlich der Gedanke auf, ob es nicht zweckmäfsiger erscheint, die Stickstoffkohlenstoffverbindungen in den Handbüchern der organischen Chemie zu belassen, die anderen Verbindungen aber an den entsprechenden Stellen der Handbücher der anorganischen Chemie abzuhandeln. Wohin sollte es führen, wenn jedes wichtigere Element seine Monographie erhielte? Es mag zwar für manche Zwecke z. B. ganz nützlich sein, alle Nitrate auf 100 Seiten hintereinander beschrieben zu finden, aber dieselben Beschreibungen findet man unter den fraglichen Metallen in jeder anorganischen Chemie.

F. W. Küster.

Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von Dr. O. Dammer. IV. Band. Die Fortschritte der anorganischen Chemie in den Jahren 1892—1902. Bearbeitet von Privatdozent Dr. Baur, Privatdozent Dr. Richard Meyer, Prof. Dr. Muthmann, Privatdozent Dr. Nass, Prof. Dr. Nernst, Privatdozent Dr. Rothmund, Privatdozent Dr. Stritar, Prof. Dr. Zeisel. Lieferung 2—6.[1] Seite 1—1023. Preis 22 M. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1902.)

Der vierte Band des „anorganischen Dammer" liegt nun in dem stattlichen Umfange von 64 Bogen vollendet vor und wird von allen freudig begrüfst werden, die auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zu tun haben. Wie notwendig dieser Supplementband ist, wird jeder empfunden haben, der bisher die im Laufe der letzten zehn Jahre unerwartet hoch angeschwollene Flut der anorganischen Literatur nach dem ihn Interessierenden durchsuchen mufste.

Bei dem raschen Fortschreiten der Forschung ist zu erwarten, dafs binnen nicht allzulanger Zeit wiederum ein grofser Teil des bekannten Tatsachenmaterials aufserhalb des vorliegenden Handbuches zerstreut aufzufinden sein wird. Es wäre darum wohl an der Zeit, dafs dem berechtigten Wunsche einer noch reinlicheren Scheidung der verschiedenen chemischen Disziplinen in der Literatur gewillfahrt würde. Damit wäre für die Orientierung in der anorganischen Literatur schon eine wesentliche Hilfe geboten.

Das vorliegende Tatsachenmaterial ist auch in den „Fortschritten" in derselben Weise, wie in den früher erschienenen Bänden zusammengestellt, d. h. es sind alle vorgefundenen Mitteilungen nebeneinander wiedergegeben, so dafs dem Leser die Auswahl überlassen bleibt. Wenn auch zugegeben werden mufs, dafs in vielen Fällen eine Entscheidung zu gunsten der einen oder anderen Angabe schwierig, ja bei noch schwebenden Streitfragen unmöglich ist, so wäre doch an vielen Stellen etwas mehr kritische Sichtung am Platze gewesen; offenbar längst überholte Angaben wären dann vielfach weggefallen.

Ein näheres Eingehen auf den Inhalt verbietet sich schon durch die überwältigende Masse des Materials. Wenn auch mancher auf Gebieten, die ihm besonders vertraut sind, einzelne Ausstellungen zu machen haben wird, so sind dabei immerhin die nicht geringen Schwierigkeiten zu berücksichtigen, welche für eine Bearbeitung der vorliegenden Art in dem Verstreutsein anorganischer Notizen in der physiko-chemischen Literatur vorhanden waren. Einiges, was dem Referenten zufällig aufgefallen ist, mag hier erwähnt werden.

Neben der elektrolytischen Scheidung des Silbers von Gold hätte die Trennung von Kupfer nicht fehlen sollen.

---

[1] Lieferung 1 siehe diese Ztschr. 32, 125.

Für die Löslichkeiten der Silberhaloide fehlen gerade einige der neuesten, nach verschiedenen Methoden übereinstimmend gefundenen Werte, während einige ältere, längst als ungenau nachgewiesene, noch übernommen sind.

Bei den Cuprohaloiden wären Angaben über Zustand in Lösung und ihre Komplexbildung angebracht gewesen.

Ein Hinweis auf die Salze der Perkohlensäure hätte auch beim Kohlenstoff nicht fehlen sollen.

Als Ergänzung zu den älteren Bänden des Dammerschen Handbuches ist der vierte Band naturgemäfs unentbehrlich, wie überhaupt für jeden, der sich über die neueren, gewaltigen Fortschritte der anorganischen Chemie unterrichten will. Der Preis von 26 Mark für den ganzen Band ist mit Rücksicht auf das Gebotene niedrig genug bemessen.

A. Thiel.

Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, von R. Abegg, aus Videnskabsselskabets Skrifter, I. Mathematisk-naturv. Klasse. 1902. No. 12. 30 Seiten. (Christiana, in Kommission bei Jacob Dybwad, 1902.)

Die vorliegende Arbeit befafst sich mit einer Erweiterung der Valenztheorie in vielfacher Anlehnung an die Abegg-Bodländersche Theorie der Elektroaffinität und soll in ihrer Anwendung auf die Molekularverbindungen dazu beitragen, diese Schmerzenskinder der Valenzlehre von einem für alle chemischen Verbindungen gültigen Standpunkte aus betrachten zu lernen.

Die längst als notwendig erkannte Annahme einer wechselnden Valenz wird in systematischen Zusammenhang mit der Stellung des Elements im periodischem System gebracht. Die Beobachtung, dafs die Wertigkeit eines Elementes in gewissem Grade abhängig ist von der Natur der in den fraglichen Verbindungen zugleich auftretenden anderen Komponente, ist im besonderen auch gültig für die Valenz gegenüber dem Elektron, d. h. für die Betätigung der „Elektroaffinität“.

Ausgehend von der allerdings sehr plausiblen, jedoch tatsächlich noch nicht einwandsfrei bewiesenen Annahme, dafs manche Stoffe sowohl Kationenbildner als Anionenbildner sind, findet diese Anschauungsweise Anwendung auf sämtliche Elemente. Es werden den Elementen jeder Gruppe zwei verschiedene Arten von Valenzen zugeschrieben, „Normalvalenzen“, welche der gewöhnlichen elektrochemischen Betätigung des betreffenden Elementes entsprechen, und „Kontravalenzen“ hypothetischer Natur, auf denen die Affinität des Elementes zum entgegengesetzt geladenen Elektron beruhen würde.

Unter Berücksichtigung der durch die Versuche mit Kathodenstrahlen sehr wahrscheinlich gemachten Annahme, dafs die Bindung des negativen Elektrons an das Atom viel lockerer sei, als die des positiven, und der

ferneren ganz plausiblen Erwägung, daſs die Energie, mit der eine Valenz betätigt wird, mit zunehmender Anzahl der Valenzen abnimmt und vom Atomvolum abhängig ist, ist es dem Verfasser gelungen, eine groſse Anzahl tatsächlicher Beobachtungen in logischen Zusammenhang zu bringen und in ihrer Abhängigkeit von der Valenzbetätigung der einzelnen Elemente als notwendige Folge der chemischen Natur des Elements, d. h. seiner Stellung im periodischen System darzustellen.

Über die Zulässigkeit einer so weitgehenden Anwendung der Elektroaffinitätstheorie auf die chemischen Vorgänge wird man freilich bei aller Anerkennung der von dem angewandten Gesichtspunkte aus meist wohlgelungenen ordnungsmäſsigen Systematisierung mit dem Verfasser verschiedener Ansicht sein können.

Der zweite Teil der Abhandlung ist den Molekularverbindungen gewidmet, welche durchweg als chemische Verbindungen im landläufigen Sinne infolge der Betätigung der sonst meist nicht zum Ausdrucke kommenden höheren Valenzen (die Summe der Valenzen und Kontravalenzen wird überall gleich acht angenommen) aufgefaſst werden.

Es lassen sich allerdings wohl bei allen Molekularverbindungen Elemente nachweisen, die irgend welche im Sinne der erweiterten Valenzlehre nicht ausgenutzten Valenzen aufweisen, und es gelingt so, auch alle Molekularverbindungen unter den gemachten Voraussetzungen als eigentliche chemische Verbindungen zu charakterisieren, andererseits scheinen aber viele Tatsachen für die vom Verfasser verworfene Auffassung vieler „Molekularverbindungen“ als Krystallstrukturverbindungen zu sprechen. Es ist z. B. sonst garnicht einzusehen, warum die krystallwasserhaltigen Salze, in denen man nach dem Verfasser Bindungen höherer Valenzen des Sauerstoffs an die verschiedensten anderen Elemente annehmen muſs, gerade bei Temperaturen von wenig über 100° Dissoziationsdrucke von dem Betrage einer Atmosphäre erreichen.

Jedenfalls ist es dem Verfasser zu danken, daſs er auf die vorhandene Möglichkeit einer systematischen Weiterbildung der Valenzlehre hingewiesen und einen anscheinend sehr gangbaren Weg für weiteres Eindringen in das Geheimnis des Wesens der chemischen Affinität gewiesen hat. Die hiermit zweifellos gegebenen Anregungen zu weiterem Meinungsaustausch und zu weiterer Durchforschung des Materials in dem angegebenen Sinne können nur von Nutzen sein. *A. Thiel.*

Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre, von F. Auerbach. (Aus Natur und Geisteswelt. 40. Bändchen. 156 Seiten mit 79 Figuren. Preis 1.25 M.) (Leipzig, B. G. Teubner, 1902.)

In lebendiger Schreibweise und gemeinverständlicher Form führt der Verfasser den Leser in die Grundgesetze der Naturwissenschaft ein. Die Darstellung ist klar und sachgemäſs, stellenweise vielleicht etwas zu konservativ. Für eine erste Orientierung in dem behandelten Gebiete kann die

Schrift warm empfohlen werden; sie wird namentlich dem Laien vielerlei Gelegenheit zum Nachdenken, dem Anfänger Anregung zu weiteren Studien geben können. *A. Thiel.*

Über den Anfangsunterricht in der Chemie, von JULIUS WAGNER (nach der am 28. Februar 1903 in der Aula zu Leipzig gehaltenen Antrittsvorlesung). 37 Seiten. (Leipzig, JOHANN AMBROSIUS BARTH, 1903.)

Die vorliegende Schrift beschäftigt sich mit der Frage, in welcher Form der Chemieunterricht der Lehrer am zweckmäfsigsten gehandhabt wird, die später ihre Kenntnisse im Unterricht an Mittelschulen verwerten sollen. Mit Recht wird darauf Wert gelegt, dafs ein gründliches Verständnis der theoretischen Grundlagen neben der Ausbildung in der praktischen Chemie und der nötigen manuellen Geschicklichkeit, wie sie für die Analyse erforderlich ist, gewährleistet wird. Dafs übrigens die Beschäftigung mit den modernen Theorien im Anfange eine praktische Tätigkeit im Laboratorium ausschliefst, dürfte bei Fleifs und gutem Willen nicht zutreffen, wenn die Theorie in der von OSTWALD dargebotenen schmackhaften Form gereicht wird, und wenn beim praktischen Unterricht immer wieder Gelegenheit genommen wird, darauf zurückzukommen und neue Anregung und Leitung beim theoretischen Studium zu geben.

A. Thiel.

Abrifs der allgemeinen oder physikalischen Chemie, von C. ARNOLD. VIII u. 123 Seiten. Preis geb. 2 M. (Hamburg, LEOPOLD VOSS, 1903.)

Ursprünglich als erster Teil der neuen Auflage des bekannten Repetitoriums gedacht, ist diese Zusammenfassung der Grundlagen der physikalischen Chemie nun auch besonders gedruckt worden, um dem Studierenden eventuell als Vorbereitung für das Studium der eigentlichen Lehrbücher der physikalischen Chemie zu dienen.

Der vorliegende Versuch des Verfassers, sein weitverbreitetes Repetitorium durch eingehendere Würdigung der theoretischen Chemie auf die Höhe der Zeit zu bringen, verdient vollste Anerkennung. Einen nachhaltigen Nutzen wird diese Verquickung jedoch erst zeitigen können, wenn der neue erste Teil wirklich organisch in das Buch hineingearbeitet wird, während er jetzt als besonderer Abschnitt beim Studium des Repetitoriums sicherlich vielfach als etwas Aufsergewöhnliches und nicht durchaus Notwendiges betrachtet und übergegangen werden wird.

Interessant und sehr anzuerkennen ist es, dafs in dem vorliegenden Buche der Entschlufs zur Ausführung gebracht worden ist, die altgewohnte Wasserstoffeinheit fallen zu lassen. Es ist das ein erfreuliches Zeichen dafür, dafs das Fassungsvermögen der Studierenden, für welche der „ARNOLD“ bestimmt ist, von verschiedenen Seiten unterschätzt worden ist, als dieser Faktor zu gunsten der „didaktischen“ Atomgewichte geltend gemacht wurde. Es ist dem Verfasser für diesen neuen Nachweis, dafs durch Einführung

der Sauerstoffeinheit keineswegs „ein Schatten von Unklarheit in den lichtvollen Aufbau des Volumgesetzes eindringt“, nur Dank zu wissen.

Die Darstellungsweise entspricht durchaus dem Charakter des Repetitoriums. Die wichtigeren Gesetze sind gesperrt gedruckt, durch kleinen Druck werden in Form von Anmerkungen Erläuterungen, Beispiele, weniger Wesentliches wiedergegeben. Die sicher bald notwendig werdende zweite Auflage des Werkchens wird Gelegenheit geben, einige kleine Unklarheiten und Ungenauigkeiten zu verbessern. Wenn z. B. auf Seite 56 angegeben wird, daſs bei Gasen jeder gegenseitige Zusammenhang der Molekeln aufhört, so ist das mit Rücksicht auf die Konstante a der van der Waalsschen Gleichung u. a. nicht streng richtig. Der Ausdehnungskoeffizient der Gase beträgt ferner nicht schlechthin $\frac{1}{273}$, sondern $\frac{1}{273}$ des Volumens bei 0°. Die Abscheidung flüchtiger Stoffe (S. 79) kann nur dann den Reaktionsverlauf über das Gleichgewicht hinaus erfolgen lassen, wenn diese auf irgend eine Weise beseitigt werden; dies müſste schon im Haupttext, nicht erst im Beispiel, gesagt werden. Auf Seite 97 ist angegeben, daſs Elektrolyse schon durch die kleinste Menge Elektrizität bewirkt werde. Es sollte hier im Interesse klareren Verständnisses bemerkt werden, daſs diese Elektrolyse für gewöhnlich infolge der Wirkung der Polarisation keine dauernde ist (vgl. auch Reststrom). Auch wäre ein Hinweis auf die Elektrolyse zwischen löslichen (nicht polarisierbaren) Elektroden (Voltameter) von Vorteil. Vergeblich wurde irgend ein Hinweis auf das so wichtige und so vielfacher Anwendung fähige Gesetz vom kleinsten Zwang gesucht, ebenso fehlt vollständig der Begriff des Löslichkeitsproduktes. *A. Thiel.*

Über die Lactone, von Edv. Hjelt (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, VIII. Band, 3/4. Heft.) 64 Seiten. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1903.)

Nach einer historischen Einleitung und einem allgemeinen Überblick werden die Bildungsweisen der Lactone, ihr chemisches Verhalten gegenüber den wichtigsten Agentien, theoretisch mögliche und bekannte Isomeriefälle, schlieſslich die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei Oxysäuren einer eingehenden Besprechung unterzogen. *A. Thiel.*

Die Diazoverbindungen, von A. Hantzsch (Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge, VIII. Band, 1/2. Heft). 82 Seiten. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1902).

Die vorliegende Monographie über die Diazoverbindungen, aus der Feder des dazu berufensten Autors hervorgegangen, wird jedem, der sich über dieses hochinteressante Teilgebiet der Kohlenstoffchemie orientieren will, der willkommenste Wegweiser sein. Nach einer allgemeinen Übersicht über den behandelten Gegenstand und einer eingehenden Besprechung

der Konstitution der Diazoverbindungen und der dadurch hervorgerufenen zahlreichen Meinungsäußerungen werden die aromatischen Diazoverbindungen, ihre Bildungsweisen und Stereoisomeriefälle, schließlich auch die übrigen Diazokörper eingehend betrachtet. *A. Thiel.*

Lois générales de l'action des diastases, par VICTOR HENRI. VIII und 129 Seiten. (Paris, A. HERMANN, 1903.)

Die interessante und wichtige Klasse der organischen Fermente und die Gesetze ihrer katalytischen Wirkungen erfahren eine eingehende Behandlung. Eine zusammenfassende Betrachtung der verschiedenen Typen katalytischer Reaktionen und eine geschichtliche Übersicht der Untersuchungen über die Wirkungsweise der Diastasen gehen dem speziellen Teile vorauf. *A. Thiel.*

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, von LASSAR-COHN, 3., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Spezieller Teil: vierter Abschnitt, Figur 115—131. 164 Seiten. Preis 7 M. Preis des ganzen Werkes 40 M. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1903.)

Mit dem vorliegenden vierten Abschnitt des speziellen Teiles, der die Operationen des Sulfonierens, die Trennung isomerer und sonstiger nahestehender Verbindungen, die Verseifung von Estern und Cyaniden, sowie schließlich das wichtige Gebiet der Elementaranalyse behandelt, ist nunmehr das umfangreiche Handbuch der organisch-chemischen Praxis vollständig geworden. Da auf die Art der Darstellung und über sonstige Vorzüge des Buches gelegentlich des Erscheinens früherer Lieferungen eingegangen wurde,[1] erübrigt sich an das an dieser Stelle.

Die Unentbehrlichkeit des Werkes für den auf organischem Gebiete arbeitenden Chemiker ist zu selbstverständlich, um besonderer Hervorhebung zu bedürfen. *A. Thiel.*

Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, von M. M. RICHTER, Supplement II, umfassend die Literaturjahre 1901 und 1902. 499 Seiten, Preis 16 M. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1903.)

Von den bei dem raschen Fortschreiten der organischen Chemie (die Zahl der bekannten Verbindungen hat 100000 schon überschritten) unentbehrlichen Supplementen zu dem wohlbekannten „Lexikon" erscheint in dem vorliegenden der zweite Band. Er enthält eine höchst zweckmäßige Neuerung der Art, daß neben den Angaben der Originalliteratur die entsprechende Stelle des Referates im „Chemischen Centralblatt" mitgeteilt ist. Die Deutsche chemische Gesellschaft hat durch dieses Abkommen das Lexikon mit dem gesondert beabsichtigten entsprechenden Register der Kohlenstoffverbindungen für das Chemische Centralblatt verquickt.

A. Thiel.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **28**, 382; **30**, 288; **31**, 287; **33**, 374.

Biochemisches Centralblatt, vollständiges Sammelorgan für die Grenzgebiete der Medizin und Chemie, unter Leitung von P. EHRLICH, Frankfurt a. M., E. FISCHER-Berlin, A. KOSSEL-Heidelberg, G. LIEBREICH-Berlin, F. MÜLLER-München, B. PROSKAUER-Berlin, E. SALKOWSKI-Berlin, N. ZUNTZ-Berlin herausgegeben von Dr. phil. et med. CARL OPPENHEIMER-Berlin, Assistenten am tierphysiologischen Institut der landwirtsch. Hochschule. Band I, No. 1. Jährlich 24 Hefte. Preis des Jahrganges 30 M. (Berlin, Gebrüder BORNTRAEGER, 15. Dezember 1902.)

Um dem schwer empfundenen Übelstande abzuhelfen, dafs infolge zu rapiden Anwachsens der beiderseitigen Literatur eine engere befruchtende Berührung von Chemie und Medizin wesentlich erschwert ist, und um die Pflege der Grenzgebiete beider Disziplinen, von der für beide Teile, vor allem aber für die Medizin, die schönsten Früchte zu erhoffen sind, mehr als bisher geschehen, zu fördern, ist die vorliegende Zeitschrift gegründet worden.

Ihren Zweck sucht sie nicht durch die Publikation von Originalabhandlungen, sondern durch möglichst vollständige und beschleunigte Aufnahme von Literaturübersichten, wesentlich in der überaus zweckmässigen Form von Autorreferaten zu erreichen. Dem jungen, nützlichen Unternehmen ist nur der allerbeste Erfolg zu wünschen und wohl auch vorauszusehen. *A. Thiel.*

Festschrift zur Säkularfeier der Naturhistorischen Gesellschaft in Nürnberg 1801—1901. 27. Oktober 1901. XLIX und 280 Seiten mit 32 Tafeln.

Von dem Inhalt, der im übrigen vorwiegend paläontologischer und archäologischer Natur ist, berührt die Chemie nur eine Arbeit über „Bewegungsenergie und Gravitation als Grundlagen von Physik und Chemie“. Es handelt sich um einen der vielen, bislang noch stets gescheiterten Versuche, die physikalischen und chemischen Erscheinungen auf dem durch den Titel angegebenen Wege zu erklären. *A. Thiel.*

Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1903. VII. Jahrgang. Herausgegeben von Dr. A. NEUBURGER. Hauptband 583 Seiten, Beilage 448 Seiten. Preis 4 Mark. (Berlin, M. KRAYN, 1903.)

Als Nachschlagebuch ist der Kalender für Elektrochemiker unentbehrlich, umsomehr mufs bei jeder neuen Auflage die Zuverlässigkeit der gebotenen Angaben vergröfsert erscheinen. Dafs diese Forderung noch längst nicht überflüssig ist, ergeben einige Stichproben. Die Tabelle der Volumgewichte verschiedener Gase und Dämpfe, Beilage Seite 45, läfst eine kritische Sichtung sehr vermissen. Die chemische Formel der Gase ist teilweise falsch, z. B. As_2O_3, S_2 und sogar HSe!

In der Zusammenstellung der gebräuchlichsten galvanischen Elemente fehlt völlig das Cupronelement, Hauptband, Seite 342 ff. Bei der Aufführung der elektromotorischen Kräfte von Gasbatterien, Hauptband Seite 357 fehlt jede Angabe über die Konzentration des Elektrolyten.

A. Thiel.

Grundzüge der Photographie, von Prof. Dr. A. Miethe, III. Auflage. 94 Seiten mit 40 Abbildungen. Preis 1 M. (Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Die kleine Schrift des bekannten Verfassers des „Lehrbuches der praktischen Photographie" soll und wird dem Anfänger manche erwünschte Anleitung und Anregung geben, wofür schon die Zahl der Auflage spricht.

A. Thiel.

Ratgeber für Anfänger im Photographieren und für Fortgeschrittene, von Ludw. David. 21 bis 23. Auflage, 61. bis 69. Tausend. Mit 92 Textbildern und 19 Bildertafeln. 240 Seiten. Preis 1.50 Mark. (Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Das mit vielen instruktiven Abbildungen reich ausgestattete Buch hat sich durch die zweckmässige Einteilung und Behandlung des Stoffes sowie die Reichhaltigkeit und Zuverlässigkeit seiner Angaben offenbar bereits viele Freunde erworben, so dafs eine besondere Empfehlung nicht notwendig sein dürfte.

A. Thiel.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1902, unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Hofrat Dr. Josef Maria Eder. 16. Jahrgang. 750 Seiten mit 351 Abbildungen im Texte und 29 Kunstbeilagen. Preis 8 M. (Halle a. S. Wilhelm Knapp, 1902.)

Eders Jahrbuch bringt wieder eine vollständige Übersicht über di[illegible] Fortschritte, welche die wissenschaftliche und praktische Photographie i[illegible] Verlaufe eines Jahres gemacht hat. Arbeiten rein wissenschaftliche[illegible] Charakters nehmen in Form von Literaturberichten einen grofsen T[illegible] des Raumes ein. Die zahlreichen hübschen Beilagen legen ein erfreulich[illegible] Zeugnis für die gedeihliche Entwickelung künstlerischen Photographiere[illegible] ab. Wer für die Fortschritte der Photographie Interesse hat, wird, [illegible] zu erwarten, in dem Jahrbuche reiche Gelegenheit zu tieferem Studi[illegible] finden.

A. Thiel.

Untersuchungen über Nitrite.

Von

Fritz Vogel.

Mit 1 Figur im Text.

Arndt[1] untersuchte vor einiger Zeit die verschiedenen Methoden zur Herstellung chemisch reinen Baryumnitrits und fand, dafs nicht die üblichen Herstellungsweisen, sondern nur die von Rammelsberg zuerst benutzte Umsetzung von Silbernitrit mit Baryumchlorid ein reines Präparat liefern.

Eine sehr elegante und praktische Methode, Baryumnitrit direkt aus Natriumnitrit und Baryumchlorid in grofsen Mengen herzustellen, wird von Otto N. Witt demnächst in der „Chemischen Industrie" veröffentlicht werden.

Die Untersuchungen Arndts über das Baryumnitrit liefsen es wünschenswert erscheinen, auch die anderen, meist wenig übereinstimmenden Angaben über Nitrite, von denen einwandsfreie Analysen nie gemacht sind, an der Hand chemisch reiner Präparate einer Prüfung zu unterziehen.

Baryumnitrit.

Das Baryumnitrit hat nach den Angaben von Hampe, Lang, Zorn und Matuschek die Zusammensetzung $Ba(NO_2)_2H_2O$, A. Fock fand die Formel $Ba(NO_2)_2$. Arndt erhielt durch Ausfällung des Baryumnitrits aus der wässerigen Lösung durch Alkohol und Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade ein Präparat, das etwas weniger Wasser enthielt, als der Formel $Ba(NO_2)_2H_2O$ entspricht.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 341.

Alle Angaben stimmen darin überein, dafs das Baryumnitrit luftbeständig und in Wasser leicht löslich ist. Da mir zur Darstellung anderer Nitrite das Baryumnitrit als Ausgangsmaterial diente, so stellte ich mir zunächst dieses nach der ARNDTschen Methode dar.

I. Präparat. Das genau nach ARNDTS Angaben hergestellte, durch Alkohol ausgefällte, schneeweifse Pulver wurde in eine Krystallisierschale gebracht und im Vakuumexsikkator durch Abdunsten bei Zimmertemperatur vom Alkohol befreit. Die Analyse wurde in der von ARNDT angegebenen Weise durchgeführt und ergab:

Analysenresultate:

	Gefunden:			Durchschnitt:	Berechnet für
	I.	II.	III.		$Ba(NO_2)_2H_2O$:
Salpetrige Säure:	37.17	37.26	—	37.22	37.20 %
Baryum:	55.40	55.46	—	55.43	55.52
Wasser:	7.37	7.26	7.40	7.34	7.28
				99.99	100.00 %

II. Präparat. Es wurden ebenso wie bei I. 150 g Silbernitrat und 66 g Natriumnitrit verwendet. Da trotz des Seesandzusatzes beim vorigen Male noch zusammenbackende Klümpchen von Silbernitrit, die sich mit einer Chlorsilberschicht überzogen hatten, zurückblieben, so wurde diesmal das Silbernitrit in eine Porzellanschale gebracht, mit Wasser übergossen und mit einem Pistill möglichst fein zerrieben. Darauf wurde es in einen Erlenmeyerkolben gespült, Seesand zugesetzt und wie I. weiter behandelt. Der Alkohol wurde auf einem mäfsig erwärmten Wasserbade verjagt. Ich erhielt 85 g eines feinen, weifsen, krystallinischen Pulvers. (Bei I. wurden nur 80 g erhalten.)

Analysenresultat:

NO_2 = 37.64 %
Ba = 55.64
H_2O = 6.72 (aus der Differenz).

III. Präparat. Es wurden 250 g Silbernitrat und 110 g Natriumnitrit zu Silbernitrit umgesetzt und dies nach II. weiter behandelt. Der Alkohol wurde im Trockenschrank bei 40—50° verjagt. Ich erhielt 145 g Baryumnitrit.

Analysenresultat:

NO_2 = 37.23 %
Ba = 55.44
H_2O = 7.33 (aus der Differenz).

Diese drei Präparate lösten sich in Wasser mit geringer Trübung auf, ihre Lösungen waren neutral und erwiesen sich als chlor- und silberfrei. Konzentrierte Lösungen sahen etwas gelblich aus.

Aus den Resultaten der Analyse folgt, daſs das Baryumnitrit mit Wasser krystallisiert, daſs es aber das Krystallwasser schon unter 100° teilweise verliert. Um mich darüber genauer zu informieren, erhitzte ich 1 g $Ba(NO_2)_2H_2O$ im Trockenschrank bei verschiedenen Temperaturen und erhielt folgende Werte:

Tabelle I.

Angewandte Substanz 1.000 g.

Nr.	Temperatur in ° C.	Zeitdauer in Minuten	Verlust g	Gesamtverlust in %
1	33 — 37.5	30	0.0010	0.10
2	48.5— 53	30	0.0018	0.28
3	59 — 61.5	30	0.0008	0.36
4	68 — 71.5	30	0.0286	3.22
5	78 — 82	30	0.0206	5.28
6	88.5— 93.5	30	0.0158	6.86
7	98.5—105.5	30	0.0082	7.68

Dieses so getrocknete Nitrit enthielt 39.56% NO_2 und 59.68% Ba, seine wässerige Lösung war trübe; das Nitrat hatte sich schon ein wenig zersetzt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daſs das Baryumnitrit auf dem Wasserbade sein Krystallwasser allmählich vollständig verlieren würde. Ich dampfte eine wässerige, klar durchsichtige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wurde fein zerstoſsen und noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

0.3110 g des Pulvers lösten sich in Wasser klar auf und enthielten 0.1245 g NO_2 = 40.03%. Daraus rechnet sich $Ba(NO_2)_2$ zu 99.76%. Das Präparat war also wasserfrei.

1 g Baryumnitrit [$Ba(NO_2)_2H_2O$] wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Verlust 0.0738 g = 7.38%. Dieses getrocknete Nitrit wurde, mit Filtrierpapier bedeckt, an der Luft stehen gelassen. Es wurden alle drei Tage Wägungen gemacht, welche eine langsame Zunahme des Gewichts ergaben. Innerhalb 30 Tagen nahm das Gewicht zu um 3.10%.

Das krystallisierte Baryumnitrit ist an trockener Luft beständig, es zerfliefst jedoch an feuchter Luft, im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ändert sich sein Gehalt nicht.

Krystallographische Bestimmungen.

A. Fock[1] erhielt beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Baryumnitritlösung gute Krystalle bis zu 10 mm Gröfse, die sich bei der chemischen Untersuchung als wasserfrei erwiesen. Ich liefs eine klare wässerige Lösung in der Krystallisierschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und erhielt bis zu 15 mm lange, hexagonale Prismen, die Krystallwasser enthielten.

Um grofse, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, verfuhr ich folgendermafsen: In einem weiten Reagenzglase wurde eine ziemlich konzentrierte Lösung des Baryumnitrits vorsichtig mit absolutem Alkohol überschichtet. An der Berührungsfläche von wässeriger Lösung und Alkohol fällt dann eine feste Schicht von Baryumnitrit aus, die bis zu 5 mm dick ist und nach einigen Stunden selbst bei gelindem Schütteln festhaftet. Aus dieser Schicht heraus wachsen langsam von oben nach unten in die wässerige Lösung lange Krystalle hinein. Nach 14 Tagen konnte ich ein Wachsen der Krystalle nicht mehr beobachten, ich heberte deshalb die über der Nitritschicht befindliche Flüssigkeit ab und überschichtete von neuem mit absolutem Alkohol. Es gelang mir auf diese Weise, sehr gut ausgebildete, bis 38 mm lange Krystalle zu erhalten. Es sind wasserklare, vollkommen durchsichtige, hexagonale, sechsseitige Prismen mit sechsseitiger Pyramide.

Herr Professor Dr. Müller vom mineralogischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin hatte die Güte, diese Krystalle krystallographisch zu untersuchen. Er kam zu folgendem Ergebnis:

„Die prismatisch entwickelten Krystalle erreichen eine Länge von über 30 mm und bisweilen 2 mm Dicke. Sie gehören dem hexagonalen System an und stellen die einfache Kombination $\infty P . P$ dar, wozu recht häufig noch die Basis $o P$ tritt. Die von A. Fock[2] angegebene Pyramide $^1/_2 P$ konnte in keinem Falle beobachtet werden. Andererseits gibt aber A. Fock die Basis nicht an. Die Flächen sind stets in der vollen Anzahl vorhanden, Verzerrungen und damit Unterdrückung einzelner Pyramidenflächen sind selten.

---

[1] *Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral.* 17 (1890), 177.

[2] *Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral.* 17, 182.

Die Prismenflächen sind oft schwach bauchig gekrümmt, eine Folge der oscillatorischen Kombination von Prisma und Pyramide, wodurch auch die feine, horizontale Streifung auf den Prismenflächen hervorgerufen wird. Der Winkel $\infty P : P$ wurde aus mehreren Messungen zu 18° 11′ gefunden. A. Fock gibt ihn zu 19° 4′ und Rammelsberg zu 18° 24′ an. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet."

Löslichkeit des Baryumnitrits in Wasser.

Da in der Literatur nur angegeben ist, daſs das Baryumnitrit sich leicht in Wasser löst, so suchte ich angenäherte Löslichkeitsbestimmungen zu machen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine heiſs gesättigte Lösung von Baryumnitrit her und lieſs dieselbe erkalten. Nachdem die Temperatur auf Zimmertemperatur gesunken war, schüttelte ich tüchtig um und lieſs einen Tag stehen. Alsdann entnahm ich mit einer in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Pipette von der klaren Flüssigkeit einige Kubikzentimeter und lieſs 1 ccm in ein Wägegläschen tropfen, bestimmte das spezifische Gewicht und titrierte darauf den Gehalt an salpetriger Säure; daraus berechnete ich den Gehalt an $Ba(NO_2)_2$.

Die Löslichkeiten bei den anderen Temperaturen ermittelte ich, indem ich die Flasche mit der Lösung in ein Wasserbad brachte, $^1/_2$ Stunde auf etwas höhere als die gewünschte Temperatur erhitzte, dabei einige Male tüchtig umschüttelte, dann noch $^1/_4$ Stunde sich ruhig absetzen und nun auf die bestimmte Temperatur abkühlen lieſs. Dann entnahm ich mit der auf dieselbe Temperatur angewärmten Pipette einige Kubikzentimeter und verfuhr wie oben.

Ich ermittelte so folgende Löslichkeiten:

In 100 ccm	Wasser lösen sich:	Spez. Gew. der Lösung:
bei 0°	58 g $Ba(NO_2)_2$	1.40
20	63 g $Ba(NO_2)_2$	1.45
25	71 g $Ba(NO_2)_2$	1.50
30	82 g $Ba(NO_2)_2$	(1.52)
35	97 g $Ba(NO_2)_2$	1.61

Löslichkeit des Baryumnitrits in Gemischen von Alkohol und Wasser.

Die Angaben beziehen sich auf je 100 ccm Lösung. In je 10 ccm Lösung wurde der Gehalt an Baryum bestimmt, daraus wurde der Gehalt an Baryumnitrit [$Ba(NO_2)_2H_2O$] berechnet.

				100 ccm			Temperatur
Wasser mit	10 %	Alkohol	enthielt	gelöst	49.30 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	19.5
„ „	20 „	„	„	„	29.30 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	21.0
„ „	30 „	„	„	„	18.41 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	20.5
„ „	40 „	„	„	„	13.33 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	20.5
„ „	50 „	„	„	„	9.11 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	20.5
„ „	60 „	„	„	„	4.84 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	20.0
„ „	70 „	„	„	„	2.66 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	19.0
„ „	80 „	„	„	„	0.98 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	19.5
„ „	90 „	„	„	„	0.00 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	20.0
absoluter Alkohol		„	„	„	0.00 g	$Ba(NO_2)_2H_2O$	20.0

Strontiumnitrit.

MITSCHERLICH verreibt Silbernitrit mit der Auflösung von Strontiumchlorid, um Strontiumnitrit zu erhalten. K. FISCHER, LANG und HAMPE gewannen das Strontiumnitrit durch Glühen des Strontiumnitrats.

Das Strontiumnitrit ist nach MITSCHERLICH, LANG und HAMPE luftbeständig, nach K. FISCHER ist es hygroskopisch. LANG fand als Formel $Sr(NO_2)_2$, HAMPE $Sr(NO_2)_2H_2O$. Es ist nach HAMPE und LANG schwer löslich in absolutem Alkohol, nach HAMPE leicht löslich in Alkohol von 90%.

Zur Darstellung von reinem Strontiumnitrit verfuhr ich wie bei Baryumnitrit. 115 g Silbernitrat wurden mit 51 g Natriumnitrit zu Silbernitrit umgesetzt, das Silbernitrit durch Strontiumchlorid in Strontiumnitrit übergeführt, vom ausgeschiedenen Silberchlorid abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und nochmals auf dem Wasserbade eingedampft. Die eben breiig werdende Masse wurde mit Alkohol übergossen und auf einer Filterplatte abgesogen. Nachdem noch einige Male mit Alkohol ausgewaschen war, wurde abgesogen und das erhaltene Pulver im Trockenschrank bei 50° vom Alkohol befreit.

Ich erhielt 42 g eines rein weifsen, krystallinischen, seidenglänzenden Pulvers, das sich in Wasser mit ganz schwacher Trübung leicht auflöste. Die Lösung war neutral und erwies sich als chlor- und silberfrei. Konzentrierte Lösungen sahen gelblich aus.

Das Strontium wurde in zwei Proben als Sulfat bestimmt. Eine abgewogene Menge wurde in einen Rosetiegel gebracht, in wenig Wasser gelöst, vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und zur Trockne abgedampft. Eine andere Probe

wurde zunächst getrocknet, dann im bedeckten Rosetiegel stark geglüht, der Rückstand war Strontiumoxyd.

0.2730 g Substanz enthielten 0.1269 g NO_2 = 46.49 %.
0.3028 g Substanz enthielten 0.1413 g NO_2 = 46.67 %.
0.5086 g Substanz enthielten 0.2371 g NO_2 = 46.62 %.
0.2328 g Substanz gaben 0.2165 g $SrSO_4$ entspr. 0.1031 g Sr = 44.28 %.
0.2560 g Substanz gaben 0.2381 g $SrSO_4$ entspr. 0.1134 g Sr = 44.30 %.
0.4814 g Substanz gaben 0.2530 g SrO entspr. 0.2138 g Sr = 44.42 %.
1.0000 g Substanz verloren beim Erhitzen bis auf 122° 0.092 g an Gewicht = 9.24 %.

1.3050 g wurden in einem Glasrohr im langsamen Luftstrome bis zum Schmelzen erhitzt, das Gewicht des dahintergelegten Chlorcalciumrohres nahm zu um 0.1201 g = 9.20 %. Zur Absorption von Stickoxyden war eine glühende Kupferspirale eingeschaltet.

Analysenresultate.

				Mittel	Berechnet für $Sr(NO_2)_2H_2O$
Salpetrige Säure	46.49	46.67	46.62	46.59	46.58
Strontium	44.28	44.30	44.42	44.33	44.32
Wasser				9.20	9.10
				100.12	100.00

An trockener Luft ist das Strontiumnitrit beständig, in feuchter Luft zerfliefst es, im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ändert es sein Gewicht nicht.

1 g des Strontiumnitrits [$Sr(NO_2)_2H_2O$] wurde im Trockenschrank bei verschiedenen Temperaturen getrocknet.

Nr.	Temperatur in ° C.	Zeitdauer in Minuten	Verlust in g	Gesamtverlust in %
1	44	30	0.0002	0.02
2	49—51	30	0.0004	0.06
3	57—61	30	0.0002	0.08
4	68—70.5	30	0.0014	0.22
5	78—84	30	0.0000	0.22
6	89—92	30	0.0000	0.22
7	97—105	30	0.0052	0.74
8	108—115	45	0.0452	5.26
9	118—122	45	0.0398	9.24*
10	119—122	30	0.0008	9.32

* Dieser Wert wurde als Wasserbestimmung genommen.

Das Strontiumnitrit gibt demnach beim Erhitzen sein Krystallwasser bedeutend schwerer ab wie das Baryumnitrit (und das später beschriebene Calciumnitrit); es verliert allmählich seinen Seidenglanz, eine geringe Zersetzung findet statt. Der Gehalt dieses bei 122° getrockneten Nitrits an NO_2 betrug 50.74%, entsprechend 99.06% $Sr(NO_2)_2$. 0.6562 g des getrockneten Nitrits wurden, mit Filtrierpapier bedeckt, an der Luft stehen gelassen, im Verlauf von 7 Tagen nahm das Gewicht zu um 8.88%.

Eine Lösung des Strontiumnitrits wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand wurde gepulvert und noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. 0.4544 g lösten sich in Wasser klar auf und enthielten 0.2125 g NO_2, entsprechend 91.25% $Sr(NO_2)_2$. Es verbliebe ein Wassergehalt von 8.75%. Eine Lösung des Strontiumnitrits wurde bei gelinder Wärme (70—80°) eingedampft, als sich an der Oberfläche der Lösung ein Häutchen bildete, liefs ich erkalten. Es krystallisierten dünne, glashelle, glänzende Nadeln aus; sie wurden abfiltriert, zwischen Fliefspapier abgeprefst und 1 Tag über konzentrierter H_2SO_4 aufbewahrt. 0.4130 g davon lösten sich in Wasser klar auf und enthielten 0.1879 g NO_2 = 45.50%, entsprechend 89.77% $Sr(NO_2)_2$. Es verbliebe also als Differenz ein Wassergehalt von 10.23%.

Lang will so wasserfreie Nädelchen von Strontiumnitrit erhalten haben, er bestimmte den Wassergehalt durch Erhitzen auf 100°.

Verdunstet man eine wässerige Strontiumnitritlösung in der Krystallisierschale bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisiert es in kleinen Krystallen aus, die der Formel $Sr(NO_2)_2H_2O$ entsprechen.

Krystallographische Bestimmungen.

Um gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, verfuhr ich, wie beim Baryumnitrit beschrieben. Die Lösung mufste stark konzentriert sein, da sich sonst die ausgefallene Salzschicht wieder auflöste. Aus dieser Schicht heraus wuchsen wasserhelle Krystalle von scheinbar tafelförmiger Gestalt, die sich aber bei genauer Besichtigung als zusammengewachsene Prismen erwiesen. Herr Prof. Müller stellte folgendes fest: „Die Krystalle sind weniger gut ausgebildet als die des Baryumsalzes, indes konnte ihre Zugehörigkeit zum hexagonalen System zweifellos nachgewiesen werden. Sie stellen nur die Kombination ∞P und OP dar.“

Löslichkeit des Strontiumnitrits.

100 ccm wässeriger Lösung enthalten gelöst bei 19.5° 62.83 g $Sr(NO_2)_2H_2O$.
100 ccm Alkohol von 90 % enthalten gelöst bei 20° 0.42 g $Sr(NO_2)_2H_2O$.
100 ccm absoluter Alkohol enthalten gelöst bei 20° 0.04 g $Sr(NO_2)_2H_2O$.

Calciumnitrit.

Mitscherlich, Fischer, Lang und Hampe gewannen das Calciumnitrit durch Umsetzung von Silbernitrit und Calciumchlorid. Das salpetrigsaure Calcium ist nach Mitscherlich, Fischer und Lang an der Luft zerfliefslich, nach Hampe luftbeständig. Es ist schwer löslich in absolutem Alkohol (Lang), leicht löslich in Alkohol von 90 % (Hampe). Als Formel geben Lang und Hampe $Ca(NO_2)_2H_2O$ an.

Ich stellte das Calciumnitrit auf dem gleichen Wege wie das Baryum- und Strontiumsalz her. 140 g Silbernitrat und 60 g Natriumnitrit wurden mit einander umgesetzt. Das Silbernitrit wurde mit Calciumchlorid in Calciumnitrit übergeführt. Die Lösung des Calciumnitrits wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und filtriert. Auch aus konzentrierten Lösungen wurde durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol das Calciumnitrit nicht ausgefällt, erst allmählich krystallisieren kleine Nadeln von Calciumnitrit aus. Die Lösung wurde deshalb auf dem Wasserbade zu einer breiartigen Masse eingedampft und dieser Brei unter stetem Umrühren bis zum Festwerden getrocknet. Der Rückstand wurde zerstofsen, mit Alkohol überschichtet und auf einer Filterplatte abgesogen, dreimal wurde mit absolutem Alkohol nachgespült. Das so erhaltene rein weifse, undeutlich krystallisierte Calciumnitrit wurde im Vakuumexsikkator von Alkohol befreit. Ich erhielt 35 g Substanz (I. Präparat).

Der abgesogene Alkohol wurde auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand wurde fein zerrieben und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Ich erhielt 5 g eines feinen, schneeweifsen Pulvers. (II. Präparat.)

Die Analyse des II. Präparats ergab:

$NO_2 = 65.72$ %
$Ca = 28.66$
$H_2O = 5.62$ (aus der Differenz).

Das I. Präparat bestand zum gröfsten Teil aus harten, zusammenbackenden Klümpchen, ich pulverisierte es und bestimmte die sal-

petrige Säure zu 56.22 % entsprechend 80.68 % $Ca(NO_2)_2$. Es verbliebe ein Wassergehalt von 19.32 %. 1 g dieses Calciumnitrits wurde im Trockenschrank getrocknet.

Nr.	Temperatur in ° C.	Zeitdauer in Minuten	Verlust in g	Gesamtverlust in %
1	40—42	30	0.0316	3.16
2	47—51	30	0.0590	9.06
3	58—60	30	0.0014	9.20
4	68—72	30	0.0000	9.20
5	82	30	0.0058	9.78
6	88—91	30	0.0816	17.94
7	95—101	30	0.0196	19.90
8	98—101	30	0.0010	20.00

An der Luft und im Exsikkator verlor dieses Präparat an Gewicht. Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs diesen Substanz in bestimmter Krystallwassergehalt nicht zugesprochen werden konnte. Andererseits hatte das Calciumnitrit schon an der Luft und bei niedrigen Temperaturen an Gewicht verloren, es bestand ferner zum gröfsten Teil aus harten, festen Klümpchen, denen der Alkohol mechanisch anhaftendes Wasser vielleicht nicht hatte entziehen können. Ich zerrieb deshalb das I. Präparat zu einem feinen Pulver und behandelte noch viermal mit absolutem Alkohol, den Alkohol verdunstete ich im Trockenschrank bei 40°.

In einer Probe bestimmte ich das Calcium in der üblichen Weise durch Ausfällung als Oxalat und Glühen des Oxalats. Eine andere Probe wurde im Rosetiegel durch verdünnte Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und zur Trockne eingedampft. Eine dritte Probe wurde im Porzellantiegel getrocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0.3012 g Substanz enthielten 0.1820 g NO_2 = 60.43 %.
0.4280 g Substanz enthielten 0.2581 g NO_2 = 60.30 %.
0.5268 g Substanz lieferten 0.1940 g CaO entspr. 0.1386 g Ca = 26.32 %.
0.3440 g Substanz lieferten 0.3094 g $CaSO_4$ entspr. 0.0910 g Ca = 26.44 %.
0.4096 g Substanz lieferten 0.1513 g CaO entspr. 0.1081 g Ca = 26.40 %.
1.2036 g Substanz wurden im Rohr bis zum Schmelzen erhitzt, das Gewicht des Chlorcalciumapparates nahm zu um 0.1586 g = 13.18 % H_2O.
1.0000 g Substanz wurden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gewichtsverlust 0.1316 g = 13.16 % H_2O.

Analysenresultate.

	Gefunden: I.	II.	III.	Durchschnitt	Berechnet für $Ca(NO_2)_2H_2O$:
Salpetrige Säure	60.43	60.30	—	60.36	61.36
Calcium	26.32	26.44	26.40	26.39	26.65
Wasser	13.18	13.16	—	13.17	11.99
				99.92	100.00

Dieses Calciumnitrit löste sich mit geringer Trübung in Wasser leicht auf, die Lösung war neutral und erwies sich als chlor- und silberfrei. Konzentrierte Lösungen sahen gelblich aus. Im Exsikkator über H_2SO_4 verlor dieses Präparat etwas an Gewicht, an der Luft war es beständig, an feuchter Luft zerflofs es sehr schnell. 1 g des Calciumnitrits wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit Filtrierpapier bedeckt an der Luft stehen gelassen. Innerhalb 2 Tagen nahm das Gewicht zu um 14.83 %, innerhalb des 3. Tages um 0.46 %. Dann trat je nach der Temperatur des Zimmers bald eine kleine Abnahme, bald eine kleine Zunahme des Gewichtes ein.

Löslichkeit des Calciumnitrits.

100 ccm wässeriger Lösung enthalten gelöst bei 20.5° 111.6 g $Ca(NO_2)_2H_2O$.
100 ccm Alkohol von 90 % enthalten gelöst bei 20° 39.0 g $Ca(NO_2)_2H_2O$.
100 ccm absoluter Alkohol enthalten gelöst bei 20° 1.1 g $Ca(NO_2)_2H_2O$.

Als ich zur Ausführung von Leitfähigkeitsbestimmungen 15 g des Calciumnitrits, das ich in einer mit Kork verschlossenen Flasche aufbewahrt hatte, in Wasser löste, blieb ein beträchtlicher Rückstand ungelöst und das Filtrat reagierte schwach alkalisch. Das Calciumnitrit hatte sich also zersetzt. — Vielleicht werden geringe Mengen Alkohol, die im Präparate verblieben waren, an der Zersetzung Schuld tragen. Auch ein Baryumpräparat (III.) hatte sich im Laufe der Zeit zersetzt, während alle übrigen Baryumpräparate unverändert blieben. — Ich mufste deshalb nochmals Calciumnitrit herstellen. Die wässerige Lösung wurde diesmal auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand zerstofsen und noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Ich überschichtete nun mit Alkohol von 98 %, sog auf einer Filterplatte ab und spülte dreimal mit Alkohol nach. Das Calciumnitrit wurde bei 50° von Alkohol befreit, es enthielt etwas Chlorid.

0.3102 g Substanz enthielten 0.1902 g NO_2 = 61.31 %.
0.7434 g Substanz lieferten 0.2814 g CaO entspr. 0.2018 g Ca = 27.04 %.
2.9568 g Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Salpetersäure gekocht und das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurde abfiltriert, der Rückstand vom Filter mit Ammoniak in einen gewogenen Rosetiegel gelöst und abgedampft. Ich erhielt 0.00188 g AgCl entsprechend 0.0046 g Cl = 0.13 % (= 0.25 % $CaCl_2$).

Analysenresultate.

	Gefunden:	Berechnet für $Ca(NO_2)_2H_2O$:
Salpetrige Säure	61.31 %	61.36
Calcium	27.04	26.65
Wasser	11.52 (aus der Diff.)	11.99
Chlor	0.13	

Das ursprüngliche Präparat, welches nach den Trockenergebnissen der Tabelle III den gröſsten Teil seines Krystallwassers verloren hatte, nahm also aus dem Alkohol sein Krystallwasser wieder auf.

Dieses Calciumnitrit mit 0.25 % Calciumchlorid vermehrte innerhalb 3 Tagen sein Gewicht um 17.56 %, dann war je nach der Temperatur des Zimmers bald eine kleine Zunahme, bald eine kleine Abnahme des Gewichts zu beobachten. Ein Präparat mit ungefähr 2 % Calciumchlorid war innerhalb 10 Tagen zerflossen (s. die Angaben von MITSCHERLICH, FISCHER und LANG). Das chloridhaltige Calciumnitrit wurde noch sechs mal mit absolutem Alkohol digeriert; es erwies sich dann als chlorfrei.

Krystallographische Bestimmungen.

Eine Calciumnitritlösung in Alkohol von 50 % wurde in der Krystallisierschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das Calciumnitrit krystallisierte in kugeligen, harten Aggregaten aus, dieselben wurden einige Tage im Exsikkator aufbewahrt und entsprachen dann der Formel $Ca(NO_2)_2H_2O$.

In einem weiten Reagenzglase überschichtete ich eine konzentrierte wässerige Lösung mit absolutem Alkohol. An der Berührungsfläche fiel zunächst eine dünne Nitritschicht aus, die sich im Verlauf der nächsten Tage wieder vollständig auflöste. Ganz allmählich krystallisierten dann dünne, wasserklare bis 10 mm lange Nädelchen aus, es sind sechsseitige Prismen mit sechsseitigen Pyramiden. Nur wenn man gesättigte Lösungen mit Alkohol überschichtet, wird die ausgefallene Nitritschicht nicht wieder aufgelöst, es gelingt jedoch

nicht, grofse mefsbare Krystalle zu erhalten. Die Zusammensetzung der Krystallnadeln entsprach der Formel $Ca(NO_2)_2H_2O$. Herr Prof. MÜLLER stellte fest:

„Die Krystalle dieses Salzes, wiewohl nur höchstens 10 mm lang und von sehr geringer Dicke, so dafs sie mit dem Goniometer nicht mehr gemessen werden konnten, zeigten jedoch unter dem Mikroskop, wie auch schon unter einer scharfen Lupe, genau dieselbe Kombination wie das Baryumnitrit, ∞ *P.P.OP.*

Die drei Nitrite der Erdalkalien gehören demnach der holoëdrischen Abteilung des hexagonalen Systems an, die sowohl an Mineralien wie bei künstlich gebildeten Verbindungen nicht gerade häufig, jedenfalls gegenüber den übrigen Krystallsystemen am seltensten vorkommt.

Die drei Salze stellen ohne Zweifel eine isomorphe Gruppe dar, was einwandsfrei dadurch bewiesen wird, dafs aus einer Lösung von Baryum- und Strontiumnitrit Mischkrystalle genau von der Kombination des Baryumsalzes auskrystallisierten.“

Magnesiumnitrit.

FISCHER, HAMPE, LANG stellten dieses Nitrit dar durch doppelte Umsetzung von Baryumnitrit mit Bittersalz. FISCHER trocknete über Schwefelsäure, LANG im Vakuum, HAMPE im Vakuum über Schwefelsäure. Das Magnesiumnitrit bildet nach FISCHER, HAMPE und LANG eine blätterige, krystallinische, zerfliefsliche, leicht zersetzliche Salzmasse, die sich nach FISCHER in absolutem Alkohol nicht löst, nach HAMPE dagegen leicht löst.

Als Formel gibt HAMPE $Mg(NO_2)_2 2H_2O$, LANG $Mg(NO_2)_2 3H_2O$ an.

Ich setzte die Lösungen äquivalenter Mengen von Baryumnitrit $Ba(NO_2)_2H_2O$ und Magnesiumsulfat $MgSO_4.7H_2O$ miteinander um und filtrierte vom Baryumsulfat ab. Ein Teil des Filtrats wurde auf dem Wasserbade eingedampft; schon bei 60° entwickelten sich Stickstoffoxyde in grofser Menge.

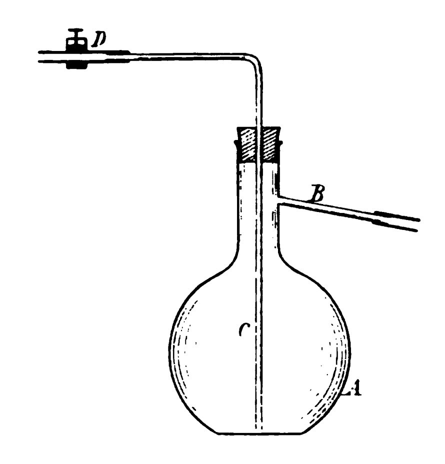
Ein anderer Teil der Lösung wurde im Exsikkator über Schwefelsäure eingedunstet. Als nach mehreren Tagen die Masse breiartig geworden war, entwickelten sich Stickstoffoxyde, die sich durch den Geruch beim Öffnen des Exsikkators verraten. Diese breiartige Masse wurde mit Alkohol übergossen, ein Teil löste sich auf, ungelöst blieben schneeweifse Blättchen, sie wurden abfiltriert und

erwiesen sich als luftbeständig, sie sind in Wasser ebenfalls unlöslich. Ihr Gehalt an salpetriger Säure wurde ermittelt zu 32.73 %.

Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade bei 60° bis 70° eingedampft. Der Rückstand war nur teilweise in Wasser löslich.

Nun wurde eine frisch bereitete, konzentrierte wässerige Lösung im Vakuum eingedampft.

Ich wählte folgenden Apparat:



Der Fraktionierkolben *A* steht durch den Ansatz *B* in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe. In der bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasröhre *C* wurde ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffgases durch die Flüssigkeit geleitet, um jede oxydierende Wirkung des Sauerstoffes der Luft zu verhindern und das Stoſsen der Lösung beim Eindampfen zu vermeiden. Durch einen Schraubenquetschhahn bei *D* konnte die Wasserstoffzuleitung geregelt werden. Da bei der Verdunstung eine starke Abkühlung des Kolbens stattfindet, wurde durch ein Wasserbad die Temperatur auf 25—30° erhalten. Mit zunehmender Konzentration färbte sich die Lösung gelblich, blieb aber klar. Als die Lösung nach 2½ Stunden zähflüssig geworden war, wurde sie durch Verstärkung des Wasserstoffstromes aufgebläht. Nach ½ Stunde hatte sich an den Wandungen des Kolbens eine schneeweiſse, mattglänzende Masse abgesetzt. Ich lieſs noch ½ Stunde absaugen und kratzte dann das Magnesiumnitrit aus dem Kolben heraus.

Dieses Magnesiumnitrit löste sich in Wasser und absolutem Alkohol klar auf, an der Luft zerfloſs es sehr rasch.

0.2508 g Substanz enthielten 0.1375 g NO_2 = 54.82 % (entsprechend 69.07 % $Mg(NO_2)_2$).

0.2520 g Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0.0609 g MgO entspr. 0.0367 g Mg = 14.56 %.

Analysenresultate.

	Gefunden:	LANGS Formel $Mg(NO_2)_2.3H_2O$: entspricht
Salpetrige Säure	54.82	54.06 %
Magnesium	14.56	14.23
Wasser	30.62 (aus der Diff.)	31.71

Dieses Präparat wurde im Exsikkator über konzentrierter H_2SO_4 aufbewahrt. Es verlor an Gewicht

innerhalb	18	Stunden	5.37 %
„ weiterer	7	„	1.24
„ „	17	„	0.48

Man hätte somit ein Präparat mit 23.23 % Wasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Magnesiumnitrit hatte seinen Glanz verloren; es löste sich aber in Wasser nicht mehr klar auf, es blieben dünne, durchscheinende Blättchen (jedenfalls von basischem Salz) ungelöst.

0.2084 g Substanz enthielten 0.1201 g NO_2 = 57.63 %; (entsprechend 72.79 % $Mg(NO_2)_2$).

0.2532 g Substanz gaben beim Glühen 0.0692 g MgO; entspr. 0.0417 g Mg = 16.47 % (entspr. 78.98 % $Mg(NO_2)_2$.

Analysenresultate.

	Gefunden:	HAMPES Formel: $Mg(NO_2)_2.2H_2O$ entsprechend:
Salpetrige Säure	57.63	60.61 %
Magnesium	16.47	15.75
Wasser	25.90 (aus der Diff.)	23.64

MATUSCHEK[1] digerierte Magnesiumsulfat und Natriumnitrit mit Alkohol von 94 % und dampfte die alkoholische Lösung im Vakuumexsikkator ab. Er erhielt wasserhelle Krystalle von der Zusammensetzung $Mg(NO_2)_2.2H_2O$. Diese wasserhellen Krystalle blieben einige Wochen im Vakuum über Schwefelsäure stehen, sie wurden undurchsichtig und lösten sich nicht mehr klar in Wasser. Es blieb ein nicht unerheblicher Rückstand von Magnesiumoxyd ungelöst. In lufttrockenem Zustande und gut verschlossen aufbewahrt erlitt das

[1] Chemische Industrie 1902, S. 207 ff.

Magnesiumnitrit MATUSCHEKS gleichfalls eine langsame Zersetzung, zu bemerken am Geruch beim Öffnen des Präparatenglases. Ich bewahrte mein Magnesiumnitrit, welches über Schwefelsäure getrocknet war, in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen auf und konnte nie den Geruch von Stickstoffoxyden beim Öffnen wahrnehmen.

Man darf wohl annehmen, dafs das Magnesiumnitrit mit $3H_2O$ krystallisiert und dafs es bei weiterem Trocknen über Schwefelsäure noch Krystallwasser abgibt, dabei aber schon ähnlich wie die Chloride des Magnesiums und Berylliums eine Zersetzung erleidet. Jedenfalls lassen sich sowohl die Formel von LANG, wie auch die von HAMPE rechtfertigen.

Berylliumnitrit.

Die Lösungen äquivalenter Mengen von Baryumnitrit [$Ba(NO_2)_2.H_2O$] und Berylliumsulfat ($BeSO_4.4H_2O$) wurden zusammengegeben. Es bildete sich zunächst eine gallertähnliche Masse von schmutziggelber Farbe. Erst beim Rühren mit einem Glasstabe ging plötzlich unter starker Erwärmung die Ausfällung des Baryumsulfates vor sich, es entwickelten sich zugleich Stickstoffoxyde in grofser Menge. Trotz starker Kühlung hörte die Bildung von Blasen nicht auf, es wurde abfiltriert, das klare Filtrat trübte sich schon nach kurzer Zeit.

Zu einer Berylliumsulfatlösung, die stark gekühlt wurde, gab ich portionenweise Baryumnitritlösung, doch auch jetzt trat eine Entwickelung von Stickstoffoxyden ein; es wurde schnell abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es trat sehr rasch eine Trübung ein. Die trockene Masse liefs sich schwer aus dem Kolben herauskratzen, sie löste sich in Wasser und Alkohol nicht auf, sah rein weifs aus und war luftbeständig.

0.1278 g enthielten 0.0146 g NO_2 = 11.43 %. 0.0920 g gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0.0386 g BeO = 0.0139 g Be = 15.11 %. Das atomistische Verhältnis von Beryllium zu salpetriger Säure wäre aber im Berylliumnitrit 1:2; dagegen ergibt sich aus der Analyse unserer Substanz das Verhältnis 1:0.15. Das gesuchte Berylliumnitrit wurde also nicht erhalten.

Zinknitrit.

Die Lösungen äquivalenter Mengen von Zinksulfat ($ZnSO_4.7H_2O$) und Baryumnitrit [$Ba(NO_2)_2H_2O$] wurden mit einander umgesetzt,

vom Baryumsulfat wurde abfiltriert. Schon bei Erwärmung auf 30—40° entwickelte die Lösung Stickstoffoxyde. Aus der Lösung krystallisieren beim Verdunsten über Schwefelsäure glänzende Blättchen, die in Wasser und Alkohol sich nicht lösen. Sie enthalten keine salpetrige Säure.

Eine frisch hergestellte Lösung des Zinknitrits wurde im Vakuum eingedampft. Nach kurzer Zeit tritt eine Trübung der Lösung ein durch Abscheidung weifser Blättchen. Die trockene Masse liefs sich aus dem Kolben schwer herauskratzen, sie entwickelte in grofser Menge Stickstoffoxyde, erkennbar an Farbe und Geruch. Ihr Gehalt an salpetriger Säure betrug 17.79 %, nach Verlauf von 3 Tagen nur noch 3.70 %. Matuschek gibt an, dafs er Zinknitrit von der Formel $Zn(NO_2)_2H_2O$ erhalten habe. Es gelang uns nicht, seinen Angaben folgend, ein unzersetztes Präparat zu erhalten.

25.6 g Natriumnitrit und 52 g Zinksulfat ($ZnSO_4.7H_2O$) wurden mit Alkohol übergossen und 3 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der Alkohol nahm einen gelblichen Farbenton an. Ich verdampfte die alkoholische Lösung im Vakuum bei 20° C. (s. Magnesiumnitrit).

Der zähe Rückstand entwickelte Stickstoffoxyde, deutlich erkennbar an Geruch und Farbe, er löste sich in Alkohol und Wasser nicht wieder klar auf. Zur Analyse wurden schnell zwei Proben abgewogen.

0.6794 g Substanz enthielten 0.3292 g NO_2 = 48.45 %.

0.9650 g Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0.4662 g ZnO entsprechend Zn = 38.82 %.

Aus diesen Analysen ergibt sich das atomistische Verhältnis:

$$Zn : NO_2 = 1 : 1.76.$$

Dieses Präparat wurde 3 Tage im Exsikkator aufbewahrt, es enthielt dann noch 11.23 % NO_2, demnach hatte auch im Exsikkator eine starke Zersetzung stattgefunden.

20 g entwässertes Zinksulfat und 13 g Natriumnitrit wurden mit absolutem Alkohol 1 Tag lang digeriert. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum bei 20° eingedampft.

Die zähe, klebrige, rein weifse Masse entwickelte Stickstoffoxyde, deutlich erkennbar an Farbe und Geruch, sie löste sich in Alkohol nicht mehr klar auf.

0.2618 g enthielten 0.1125 g NO_2 = 42.97 %.

0.4590 g lieferten 0.2342 g ZnO entspr. 0.1882 g Zn = 41.00 %.

Daraus folgt das atomistische Verhältnis:

$$Zn : NO_2 = 1 : 1.48.$$

Ein Präparat mit dem atomistischen Verhältnis 1 : 2 wurde also nicht erhalten. LANG gab als Formel $Zn(NO_2)_2 . 3H_2O$, HAMPE $Zn(NO_2)_2$ an.

Kadmiumnitrit.

LANG erhielt das Kadmiumnitrit als blafsgelbe krystallinische Salzmasse, die an der Luft feucht wird und in wässeriger Lösung sich leicht zersetzt. Als Formel gibt er $Cd(NO_2)_2 : H_2O$ an.

Lösungen äquivalenter Mengen von Baryumnitrit [$Ba(NO_2)_2H_2O$] und Kadmiumsulfat ($CdSO_4 . {}^8/_3H_2O$) wurden umgesetzt und vom Baryumsulfat abfiltriert. Die Kadmiumnitritlösung wurde im Vakuum bei 20—22° C. eingedampft. Mit zunehmender Konzentration wurde die Lösung gelblich, blieb aber klar durchsichtig. Der erhaltene rein weifse Rückstand löst sich in Wasser klar auf, es blieben dünne, glänzende Blättchen ungelöst. Die Lösung reagierte schwach alkalisch. Das Präparat verlor an der Luft, über Chlorcalcium und Schwefelsäure an Gewicht; es enthielt etwas Baryumnitrit.

0.2500 g Substanz enthielten 0.1051 g NO_2 = 42.04 %.

Daraus berechnet sich $Cd(NO_2)_2$ zu 93.17 %.

Eine Lösung von Kadmiumnitrit, welche weder Baryumnitrit noch Kadmiumsulfat im Überschufs enthielt, wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand war noch etwas feucht und schwach gelblich gefärbt, im Wasser war er nicht ganz klar löslich.

0.2500 g enthielten 0.0922 g NO_2 = 36.86 % entsprechend 81.37 % $Cd(NO_2)_2$.

0.2500 g lieferten 0.1364 g CdO entsprechend 0.1193 g Cd = 47.72 % entsprechend 86.95 % $Cd(NO_2)_2$.

Das atomistische Verhältnis berechnet aus den Analysen ist:

$$Cd : NO_2 = 1 : 1.87.$$

Das Kadmiumnitrit verlor im Exsikkator über Schwefelsäure

innerhalb		24	Stunden	14.24 %	
„	weiterer	72	„	2.44	
„	„	72	„	1.86	
„	„	72	„	0.94	an Gewicht.

Ein Präparat mit dem atomistischen Verhältnis Cd : NO_2 = 1 : 2 habe ich nicht erhalten.

Lithiumnitrit.

LANG gewann das Lithiumnitrit aus dem Silbernitrit durch Umsetzung mit Chlorlithium. Er fand, dafs das Lithiumnitrit die Formel $LiNO_2 . {}^1/_2 H_2O$ besitzt und an der Luft schnell zerfliefst.

Äquivalente Mengen von Baryumnitrit [$Ba(NO_2)_2H_2O$] und Lithiumsulfat ($Li_2SO_4 . H_2O$) wurden gelöst und miteinander umgesetzt und von Baryumsulfat abfiltriert. Die Lösung, welche weder Lithiumsulfat noch Baryumnitrit im Überschufs enthielt, wurde auf dem Wasserbade eingedampft.

0.2030 g des fein zerriebenen weifsen Pulvers enthielten 0.1693 g NO_2 = 83.42 % (96.11 % $LiNO_2$).

0.2834 g Substanz lieferten 0.2793 g Li_2SO_4 entsprechend 0.035 g Li = 12.55 % Li. Es verbliebe ein Wassergehalt von 4.03 %.

Einer Formel entsprach dieses Präparat nicht.

Das Lithiumnitrit löste sich in Wasser und Alkohol klar auf und zerflofs an der Luft sehr schnell. Da Baryumnitrit und Calciumnitrit ihr Krystallwasser schon bei niedrigen Temperaturen verloren hatten, war dasselbe beim Lithiumnitrit vorauszusetzen. Um das Lithiumnitrit mit dem richtigen Krystallwassergehalt zu erhalten, dampfte ich deshalb im Vakuum bei 30° ab. Als die Lithiumnitritlösung zähflüssig geworden war, ging die Verdunstung sehr langsam vor sich, selbst nach weiterem dreistündigen Absaugen und Steigerung der Temperatur bis auf 50° war das Lithiumnitrit noch nicht trocken, es liegt dies wohl daran, dafs das Lithiumnitrit äufserst hygroskopisch ist.

Die noch feuchte Masse wurde im Exsikkator über frisch eingefüllter konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Nach einigen Tagen war das Lithiumnitrit zu einer festen harten Masse zusammengetrocknet, diese wurde zerstofsen und weiter getrocknet, nach 6 Tagen blieb das Gewicht konstant.

0.4068 g Substanz enthielten 0.3022 g NO_2 = 74.28 %.
0.3338 g Substanz lieferten 0.2934 g Li_2SO_4 entspr. 0.0375 g Li = 11.23 %
0.4408 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz 0.0627 g an Gewicht = 14.22 %.

Analysenresultate.

	Gefunden:	Für $LiNO_2.{}^1/_2H_2O$ berechnet:
NO_2	74.28	74.17 %
Li	11.23	11.33
Wasser	14.22	14.50
	99.73	100.00 %

Die Formel von Lang besteht demnach zu Recht. Eine alkoholische Lösung des Lithiumnitrits wurde mit Äther überschichtet, es krystallisierten dünne, glashelle Prismen ohne Pyramiden aus. Ich erhielt diese Krystallnädelchen in so geringer Menge, dafs ich eine Analyse davon nicht ausführen konnte.

Thallonitrit.

Äquivalente Mengen von Thallosulfat und Baryumnitrit wurden in Wasser gelöst und umgesetzt, vom Baryumsulfat wurde abfiltriert.

Ein Teil der schwach gelblich gefärbten Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Die Lösung wurde bei zunehmender Konzentration hellgelb, zuletzt honiggelb, alsdann schieden sich Flocken eines gelben Niederschlages ab. Die Temperatur wurde zuletzt bis auf 50° gesteigert. Als Rückstand erhielt ich eine honiggelbe, undeutlich krystallinische, nicht pulverisierbare, zusammenbackende Masse, unter dem Mikroskope erkannte man baumartig verästelte Krystalle. Das Produkt war in Wasser vollkommen löslich, in absolutem Alkohol löste es sich nicht. Aus der wässerigen Lösung fiel bei reichlichem Zusatz von Alkohol ein hellgelber feiner Niederschlag; er wurde abfiltriert, nochmals in Wasser gelöst und wieder durch Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag war zuletzt nur noch ganz schwach gelblich gefärbt.

Das Präparat änderte beim Erhitzen bis auf 140° sein Gewicht nicht. Ich dampfte deshalb den zweiten Teil der Lösung auf dem Wasserbade ein. Zur Analyse des Thallonitrits verfuhr ich folgendermafsen: Zunächst wurde nach den Angaben von Carstanjen das Thallium bestimmt. Carstanjen[1] gibt an, dafs die Bestimmung des Thalliums als Thallosulfat die sicherste und in den meisten Fällen anwendbare Methode sei. Das Thallosulfat ändert nach ihm selbst bei stundenlangem Glühen im Platintiegel sein Gewicht fast gar nicht und gibt bei der Bestimmung aufserordentlich scharfe Resultate, zumal es wasserfrei und selbst ohne Dekrepitationswasser ist.

[1] *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 657 f. u. **129 ff.**

Thallonitrit wurde in einem Rosetiegel in wenig Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. Die Flüssigkeit wurde auf einer Asbestplatte abgedampft und die letzten Spuren Schwefelsäure über der Bunsenflamme abgeraucht, der Rosetiegel wurde dabei bedeckt gehalten. 0.2640 g Thallonitrit lieferten 0.2650 g Thallosulfat, entsprechend 0.2145 g Thallium = 81.26 %.

Nun wurde der bedeckte Rosetiegel noch einmal 1 Stunde lang über der Bunsenflamme geglüht, ein Gewichtsverlust trat nicht ein. Dann wurde unter Wegnahme des Deckels noch $^1/_2$ Stunde geglüht, das Gewicht nahm ab um 0.0032 g.

Eine direkte Titration der salpetrigen Säure war nicht möglich, da Kaliumpermanganat auch auf die Thallosalze oxydierend wirkt. Es erwies sich deshalb als notwendig, aus der Lösung des Thallonitrits zunächst das Thallium auszufällen. Carstanjen bemerkt, dafs Thallium aus seinen Oxydulverbindungen durch Kaliumpermanganat vollständig unter Bildung von Thalliumoxyd augefällt werden könne. Zunächst versuchte ich, aus einer Thallosulfatlösung das Thallium durch Permanganat auszufällen. Es fiel ein dichter dunkelbrauner Niederschlag, der sich indessen schwer absetzte und sich schlecht filtrieren liefs, das Ende der Ausfällung war kaum zu erkennen. Eine Thallosulfatlösung wurde mit Ammoniak versetzt und dann mit Permanganat behandelt. Der sich jetzt bildende Niederschlag war hellbraun, er ballte sich beim Rühren zusammen und setzte sich sehr rasch ab, das Ende der Reaktion war verhältnismäfsig leicht zu erkennen, das Filtrat lief klar durch. Nun machte ich folgenden Versuch:

Ich stellte mir eine Lösung von Natriumnitrit her. 10 ccm dieser Lösung wurden mit Permanganat im Überschufs versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Oxalsäure zurücktitriert. Zur Titration der salpetrigen Säure wurden verbraucht 37.1 ccm Permanganat.

Zu einer Thallosulfatlösung setzte ich 10 ccm obiger Nitritlösung, gab darauf Ammoniak hinzu und fällte mit Permanganat aus, bis die letzten einfallenden Tropfen ihre rote Färbung behielten. Es wurde abfiltriert und einige Male ausgewaschen. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt und klar durchsichtig, es wurde mit Permanganat im Überschufs versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert, erhitzt und mit Oxalsäure zurücktitriert. Zur Titration der NO_2 wurden verbraucht 36.85 ccm Permanganat.

Es scheint also in der Tat auf diese Weise eine Bestimmung der salpetrigen Säure im Thallonitrit möglich zu sein.

Eine Lösung des Thallonitrits wurde mit Ammoniak versetzt, dann tropfenweise Permanganat hinzugegeben. Es fiel auch hier ein flockiger, hellgelber Niederschlag, der sich schnell absetzte und klar filtrieren liefs, das Ende der Reaktion war ziemlich scharf zu erkennen, die letzten einfallenden Tropfen der Permanganatlösung behielten ihre charakteristische Farbe.

Es wurden drei Bestimmungen gemacht und folgende Werte gefunden:

1. Das Filtrat war etwas schmutzig-gelb und nicht klar durchsichtig, es war augenscheinlich noch nicht alles Thallium ausgefällt. Die nun vorgenommene Titration ergab, dafs in 0.3136 g des Präparates 0.0581 g NO_2 = 18.88 % enthalten war.

2. Das Filtrat sah hellrot und etwas trübe aus, es wurde nochmals filtriert und war nun klar durchsichtig hellrot, ein Überschufs von Permanganat war schon vorhanden. 0.1994 g Substanz enthielten 0.0357 g NO_2 = 17.88 %.

3. Das Filtrat war trübe und von hellgelber Farbe, es wurden nochmals 2 Tropfen Permanganatlösung hinzugegeben und filtriert. Das Filtrat war ganz schwach rötlich gefärbt. 0.2530 g des Präparates enthielten 0.04676 g NO_2 = 18.48 %.

Analysenresultate.

	Gefunden: I.	II.	III.	Durchschnitt:	Berechnet für $TlNO_2$:
Salpetrige Säure	18.88	17.88	18.48	18.41	18.41 %
Thallium		81.26		81.26	81.59
Verlust beim Erhitzen bis auf 120°				0.10	
				99.77	100.00 %

Es ergibt sich daraus, dafs das Präparat in der Tat Thallonitrit war. Das Thallonitrit ist wasserfrei, seine Formel also $TlNO_2$.

1 g Thallonitrit wurde im Trockenschrank getrocknet.

Nr.	Temper. in ° C.	Zeitdauer in Min.	Verlust	Verlust in %	Zunahme	Zunahme in %	Gesamtzunahme in %
1	65—70	30	0	—	—	—	—
2	75—80	30	0	—	—	—	—
3	85—91	30	0	—	—	—	—
4	96—105	30	0	—	—	—	—
5	110—120	30	0.0010	0.1	—	—	—
6	125—132	30	—	—	0.0012	0.12	0.12
7	135—140	30	—	—	0.0008	0.08	0.20
8	140—142	60	—	—	0.0024	0.24	0.44

Es tritt demnach bei höheren Temperaturen eine Oxydation des Thallonitrits ein.

Physikalisch-chemischer Teil.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte nach der Methode von F. Kohlrausch mit der Wheatstoneschen Brücke und dem Telephon. Als Widerstandsgefäfs wurde ein dem Kohlrausch-Grotrianschen ähnliches, H-förmiges Gefäfs mit festen Elektroden benutzt. Die Temperatur der Lösungen wurde durch einen Thermostaten auf 25° C. erhalten. Als Lösungsmittel für die Salze diente destilliertes Wasser, welches nochmals über Kalilauge destilliert war. Die Leitfähigkeit dieses Wassers wurde mit Hilfe des Arrheniusschen Gefäfses bestimmt zu im Maximum 4.10^{-6}.

Die Kapazität c des Widerstandsgefäfses wurde mit $^1/_{10}$ KCl-Lösung ermittelt, sie wurde vor und nach Bestimmung der Leitfähigkeiten bestimmt und unverändert gefunden. Die Konzentration der gewählten Nitritlösungen wurde nach Bestimmung der Leitfähigkeit durch die Analyse ermittelt. Da bei verdünnten Lösungen geringe Analysenfehler die Werte beeinflussen, stellte ich mir vom Strontium- und Calciumsalz die Lösungen geringer Konzentration durch Verdünnung analysierter Lösungen her.

In der folgenden Tabelle bedeutet 1000 η die Anzahl Grammäquivalente [$^1/_2$ $Ba(NO_2)_2H_2O$ u. s. w.] im Liter, $\varkappa = \frac{C}{W}$ die Leitfähigkeit, $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ die Äquivalentfähigkeit.

Leitfähigkeiten des Baryumnitrits.

1000 η	$\varkappa$	Λ
2.8200	0.1185	42
2.2848	0.1096	48
1.1654	0.0737	63.3
0.5960	0.0454	76.2
0.2536	0.0235	92.7
0.1350	0.0127	94.1
0.1188	0.0116	97.7
0.0564	0.0056	99.3
0.0114	0.0013	114.1
0.0055	0.00063	115.0

Leitfähigkeiten des Strontiumnitrits.

$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
5.3645	0.1157	21.6
2.4482	0.1132	46.2
1.0897	0.0718	65.2
0.5563	0.0430	77.3
0.3447	0.0291	84.4
0.1215	0.0119	98.0
0.2345	0.0208	88.8
0.1172	0.0113	96.4
0.0586	0.00614	104.8
0.0293	0.00321	109.1
0.0147	0.00177	120.4
0.0073	0.00088	120.5

Leitfähigkeiten des Calciumnitrits.

$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
2.3059	0.1101	47.7
1.4220	0.0843	59.3
0.6582	0.0496	75.4
0.3076	0.0262	85.2
0.1656	0.0153	92.4
0.3977	0.0381	78.0
0.1989	0.0177	89.1
0.0995	0.0095	95.1
0.0249	0.0027	110.0
0.0125	0.0014	110.4
0.0031	0.00038	122.6

Die Konzentrationen für das Baryumnitrit wurden sämtlich durch Analyse ermittelt.

Für das Strontiumnitrit sind die Konzentrationen von $\eta = 0.1172$, für das Calciumnitrit von $\eta = 0.1989$ an durch Verdünnung festgestellt.

Durch graphische Interpolation erhält man aus den gefundenen Zahlen die folgenden Werte. Bei der Rechnung nach Grammäquivalent in Kubikzentimeter der Lösung wird $m = 1000\,\eta$.

(Siehe Tabelle, S. 409.)

Die Leitfähigkeiten der drei Erdalkalimetalle sind also ungefähr gleich. Vergleicht man die Leitfähigkeiten der Nitrite der Erd-

1000 η	Λ		
	$^1/_2 Ba(NO_2)_2$	$^1/_2 Sr(NO_2)_2$	$^1/_2 Ca(NO_2)_2$
5.0		23.9	
4.0		31.8	
3.0	40.3	40.8	
2.5	45.5	46.0	45.5
2.0	51.3	51.8	51.2
1.5	58.1	58.8	58.0
1.0	66.4	67.6	66.4
0.8	70.9	71.9	70.6
0.6	76.0	76.0	75.5
0.4	83.0	82.1	81.0
0.2	92.1	92.5	88.5
0.1	99.0	99.0	96.0
0.05	105	105	103
0.01	114	120.4	116
0.005	115	121	120
∞	122	125	124

alkalimetalle mit denen der Nitrate, so findet man für die Nitrite ein höheres Leitvermögen, z. B.:

	$^1/_2 Ba(NO_2)_2$	$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	$^1/_2 Sr(NO_2)_2$	$^1/_2 Sr(NO_3)_2$	$^1/_2 Ca(NO_2)_2$	$^1/_2 Ca(NO_3)_2$
$\Lambda_{1,0}$	66.4	44.7	67.6	51.7	66.4	56.2
$\Lambda_{0,1}$	99.0	80.8	99.0	80.2	96.0	82.1
$\Lambda_{0,01}$	114.0	101.8	120.4	98.3	116.0	99.2

Andere Forscher fanden, dafs die Alkalinitrite gleichfalls besser leiten wie die Alkalinitrate, z. B.:

	KNO_2	KNO_3	$NaNO_2$	$NaNO_3$
$\Lambda^1/_{32}$	147.7	128.0	110.0	108.2
$\Lambda^1/_{1024}$	166.9	141.8	125.3	120.1

Überführungszahlen für das Baryumnitrit.

Die Bestimmung der Überführungszahl erfolgte mit dem Jahnschen Apparat, als Anode diente eine Kadmiumstange.

Da die Bestimmung der salpetrigen Säure nicht ratsam erschien, weil der elektrische Strom aus dem Nitrit Nitrat, Ammoniak u. s. w.

bilden kann, so wurde der Gehalt an Baryum vor und nach der Elektrolyse bestimmt.

I. Versuch: 100 ccm Lösung wogen 100.6660 g und lieferten 0.7508 g $BaSO_4$, entsprechend 0.4419 g Ba.

Weitere 100 ccm der gleichen Lösung wogen 100.6678 g und lieferten 0.7510 g $BaSO_4$, entsprechend 0.4420 g Ba. Daraus folgt als Mittel: 100 ccm der Lösung = 100.6669 g Lösung enthielten 0.4420 g Ba.

Das im Voltameter ausgeschiedene Silber wog 0.5618 g, entsprechend 0.3577 g Ba.

Das Anodengefäfs gefüllt wog nach der Elektrolyse	345.5700 g
„ „ leer „	158.2820 g
also wog die Anodenlösung	187.2880 g;

sie wurde mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst. Die Analyse ergab: 187.2880 g elektrolysierte Anodenlösung enthielten 0.6728 g Ba.

Die Konzentration der Mittelschicht hatte sich nicht geändert.

Aus der Analyse der ursprünglichen Lösung berechnet sich für 187.2880 g Lösung ein Gehalt an Baryum von 0.8223 g.

187.2880 g Lösung enthielten also vor der Elektrolyse	0.8223 g Ba
187.2880 g „ „ „ nach „ „	0.6728 g Ba
es ist also übergeführt worden	0.1495 g Ba.

Daraus ergibt sich als Überführungszahl des Kations Ba

$$\frac{0.1495}{0.3577} = 0.418,$$

also beträgt die Überführungszahl des Anions NO_2 0.582.

II. Versuch: Der Durchschnitt aus zwei Analysen ergab für 100.5004 g Lösung einen Baryumgehalt von 0.3479 g.

Das Anodengefäfs gefüllt wog nach der Elektrolyse	341.9010 g
„ „ leer „ „ „ „	155.4710 g
also betrug die Anodenlösung	186.4300 g;

die Analyse ergab darin 0.5658 g Ba.

Das ausgeschiedene Silber wog 0.3070 g, entsprechend 0.1955 g Ba. Die Konzentration der Mittelschicht hatte sich nicht geändert. Aus der Analyse der ursprünglichen Lösung berechnet sich für 186.4300 g Lösung ein Baryumgehalt von 0.6453 g.

186.4300 g Lösung enthielten vor der Elektrolyse		0.6453 g Ba
186.4300 g „ „ nach „ „		0.5658 g Ba
	es wurden also übergeführt	0.0795 g Ba.

Die Überführungszahl des Ba ist also $\frac{0.0795}{0.1955} = 0.4066$.

Daraus folgt die Überführungszahl des Anions 0.5934.

Als Durchschnittswert aus den zwei Versuchen erhält man:

Überführungszahl des Kations 0.4123
„ „ Anions 0.5877.

Für jede Lösung, deren Leitvermögen und deren Wanderungsverhältnis der Ionen bekannt ist, berechnen sich bekanntlich die Beweglichkeiten nach den Formeln:

$$n \Lambda = l_A$$
$$(1-n) \Lambda = l_K.$$

Es bedeutet n die Überführungszahl des Anions, $(1-n)$ die Überführungszahl des Kations. Λ ist das Leitvermögen bei der betreffenden Konzentration, l_A und l_K sind die Beweglichkeiten der Ionen. Die Überführungszahlen wurden bestimmt für Lösungen, von denen die eine 0.0643, die andere 0.0506 normal war. Als Leitvermögen Λ kann wohl deshalb ohne Bedenken der Wert für $\Lambda_{0\cdot05} = 105$ eingesetzt werden.

$$l_A = 0.5877 \cdot 105 = 61.71$$
$$l_K = 0.4123 \cdot 105 = 43.29.$$

Die Beweglichkeit des NO_2-Ions wäre also 61.71, während sie für das NO_3-Ion für dieselbe Konzentration zu 53.4 gefunden ist. Mithin erklärt sich das höhere Leitvermögen der Nitrite gegenüber dem der Nitrate vornehmlich durch die gröſsere Beweglichkeit des NO_2-Ions.

In neuerer Zeit sind mehrere interessante Arbeiten erschienen, in denen die Gefrierpunktserniedrigungen von Salzlösungen bei verschiedenen Konzentrationen mit möglichster Genauigkeit bestimmt

wurden, um aus ihnen den bekannten VAN'T HOFFschen Faktor i zu berechnen und mit dem aus der ARRHENIUSschen Ionentheorie berechneten Faktor $1 + (n-1)\alpha$ zu vergleichen. Um zu diesen Untersuchungen einen kleinen Beitrag zu liefern, wurden die Gefrierpunkte von 2 norm. und $^1/_5$ norm. Baryumnitritlösung im BECKMANNschen Apparate bestimmt.

Die Gefrierpunktserniedrigung ergab sich:

$$\text{für } 2\ \frac{Ba(NO_2)_2}{2} \text{ zu } 3.931^\circ \text{ C.}$$

$$\text{für } ^1/_5\ \frac{Ba(NO_2)_2}{2} \text{ zu } 0.479^\circ \text{ C.}$$

Das spezifische Gewicht war bei 21°:

$$\text{für } 2\ \frac{Ba(NO_2)_2}{2} = 1.1604$$

$$\text{für } ^1/_5\ \frac{Ba(NO_2)_2}{2} = 1.0017.$$

Also enthielt die 2 norm. Lösung in 50 ccm 11.4740 g $Ba(NO_2)_2$ auf 46.5456 g Wasser und die $^1/_5$ norm. Lösung 1.1474 g $Ba(NO_2)_2$ auf 48.9358 g Wasser.

Aus der Formel $M = \frac{K g}{\varDelta G}$, worin K eine Konstante, $\varDelta$ die Gefrierpunktserniedrigung, g das Gewicht der gelösten Substanz und G das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet, ergibt sich

für 2 norm. Lösung $M = 97.4016$
„ $^1/_5$ „ „ $M = 99.7581.$

Da das Molekulargewicht $Ba(NO_2)_2 = 229.4$ ist, so wird

$$i = \frac{M \text{ Berechnet}}{M \text{ Gefunden}} = \frac{229.4}{97.4016} \text{ bezw. } \frac{229.4}{99.7581};$$

i für 2 norm. Baryumnitritlösung = 2.54
i „ $^1/_5$ „ „ = 2.48;

i ist für Baryumnitrat nach den Messungen von RAOULT von ARRHENIUS zu 2.19 berechnet worden, es wären danach die Nitrite stärker dissoziiert wie die Nitrate, was wiederum zur Erklärung des höheren Leitvermögens der Nitrite gegenüber den Nitraten dienen kann.

Zum Schlufs möchte ich noch Herrn Privatdozent Dr. ARNDT, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, sowie dem Vorsteher des elektrochemischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. v. KNORRE, in dessen Institut diese Arbeit 1901—1902 ausgeführt wurde, für ihr stetes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank abstatten.

Charlottenburg, Elektrochem. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule, April 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1903.

Die Anwendung einer rotierenden Kathode bei der elektrolytischen Bestimmung von Metallen.

Von

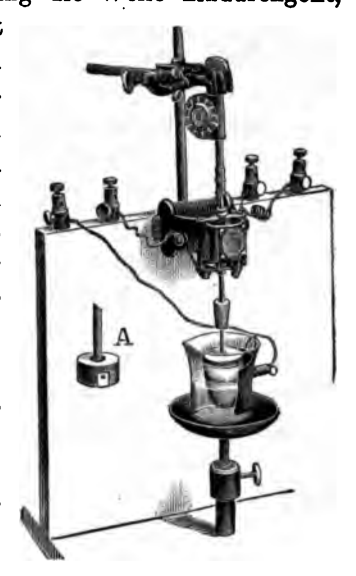
F. A. Gooch und H. E. Medway.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Rotierende Kathoden sind in der Technik bereits angewendet worden, um galvanische Metallniederschläge in recht kompaktem Zustande zu erhalten. In diesem Falle wird eine lösliche Anode benutzt, und die elektromotorische Kraft des Stromes ist im allgemeinen gering. Soweit uns bekannt ist, sind bisher jedoch noch keine Versuche gemacht worden, die rotierende Kathode auch bei analytischen Trennungen zu verwenden, wo es sich darum handelt, Metalle vollständig aus ihren Lösungen zu entfernen. Hierbei werden keine löslichen Anoden benutzt, und die zur Überwindung des Widerstandes und zur schnelleren Ausfällung des Metalles erforderliche, ziemlich hohe elektromotorische Kraft bedingt eine erhebliche Wasserstoffentwickelung, die zur Folge hat, dafs der Metallniederschlag nicht kompakt und festhaftend ist. Die durch die Wasserstoffentwickelung verursachten Unregelmäfsigkeiten bei der Abscheidung scheinen der Hauptgrund dafür zu sein, dafs bei den gewöhnlichen elektrolytischen Verfahren nur geringe Stromintensitäten und Stromdichten verwendet werden. Wir haben deswegen einige Versuche ausgeführt, um zu sehen, ob es nicht möglich ist, die störende Wirkung der Wasserstoffentwickelung durch Anwendung einer rotierenden Kathode soweit aufzuheben, dafs auch bei hohen Stromstärken in kurzer Zeit hinreichend festhaftende und homogene Niederschläge gebildet werden, die für analytische Zwecke geeignet sind. Wie sich zeigen wird, haben wir günstige Resultate erhalten.

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

Als Kathode benutzten wir einen gewöhnlichen Platintiegel von 20 ccm Inhalt, der mit etwa 600—800 Umdrehungen in der Minute rotierte. Der Tiegel wird in Bewegung gesetzt durch einen kleinen billigen Elektromotor, der so aufgestellt ist, dafs seine Welle vertikal steht. Auf dieser Welle wird der Tiegel durch einen Gummistopfen befestigt, durch dessen zentrale Bohrung die Welle hindurchgeht, und der in den Tiegel hineingedrückt wird (Fig. *A*). Um den elektrischen Kontakt zwischen Tiegel und Welle herzustellen, wird ein schmaler Streifen Platinblech an die Welle gelötet, an der Seite des Stopfens aufwärts gebogen und so zwischen Stopfen und Tiegel festgeklemmt. Die Welle wird zweckmäfsig aus zwei Teilen hergestellt, damit der Tiegel leicht abgenommen werden kann. Die beiden Teile wurden durch ein Stück Gummischlauch verbunden, welches hinreichend kräftig ist, um seitliche Bewegungen des Tiegels bei der Rotation zu verhindern. Bei der Verbindung der beiden Teile der Welle mufs auf guten elektrischen Kontakt geachtet werden.



Die zu elektrolysierende Lösung wird in einem Becherglase auf einem kleinen, verstellbaren Stativ aufgestellt, so dafs der Tiegel bis zu einer beliebigen Tiefe in die Flüssigkeit eingetaucht werden kann. Als Anode benutzt man ein Platinblech, das mit dem positiven Pol einer Batterie von vier in Serien geschalteten Akkumulatoren verbunden ist; der negative Pol ist angeschlossen an das Lager, in dem die Welle rotiert. Der Strom geht dann von dem Platinblech durch die Lösung zum Tiegel und von dort durch die Welle des Motors zur Batterie zurück.

Der Motor wird vom Hauptelektrizitätsanschlufs aus in Betrieb gesetzt.

Zuerst untersuchten wir die Fällung des Kupfers aus einer Sulfatlösung, und zwar arbeiteten wir folgendermafsen: 50 ccm der Lösung wurden in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt hineingebracht und etwas angesäuert, um das Leitvermögen zu erhöhen. Das Becherglas wurde so hoch gestellt, dafs die Flüssigkeit etwa $^2/_3$ des an der Welle befestigten Tiegels bedeckte, so dafs die Kathoden-

oberfläche im ganzen etwa 30 qcm betrug. Nach dem Einsetzen der Anode wurde der Motor in Gang gesetzt; sodann schlossen wir die Batterie an und liefsen den Strom durch die Lösung gehen. Die Dauer der Elektrolyse wurde nach der angewendeten Stromstärke bemessen. Bei allen Versuchen unterbrachen wir den Batteriestrom, wenn die Ausfällung des Metalls fast vollendet war, hielten sodann den Motor an und spritzten die Wandungen des Glases, die Platinanode und den Tiegel sorgfältig mit Wasser ab, sodann liefsen wir den Motor wieder laufen und führten die Elektrolyse zu Ende.

Nach Vollendung der Fällung wurde der Tiegel herausgenommen und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen; schliefslich wurde er über einer Flamme getrocknet.

Zum Ansäuern der Lösung benutzten wir gewöhnlich Schwefelsäure (6—7 Tropfen einer verdünnten Säure 1 : 4), da wir festgestellt hatten, dafs Kupfer in Gegenwart von Schwefelsäure schneller gefällt wird, als bei Anwesenheit von Salpetersäure. Wir führten jedoch auch einige Versuche unter Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure aus, um zu zeigen, dafs das Kupfer auch unter diesen Verhältnissen vollständig niedergeschlagen wird.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer Reihe von Versuchen, die mit schwefelsauren Lösungen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt waren. Den Gehalt der Kupferlösung hatten wir nach der gewöhnlichen Methode elektrolytisch bestimmt.

Tabelle A.

Nr.	Angew. Kupfer g	Gef. Kupfer g	Fehler g	Stromstärke in Amp.	Stromdichte für 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
1	0.0651	0.0652	+0.0001	0.8	2.7	25
2	0.0651	0.0652	+0.0001	0.8	2.7	15
3	0.0651	0.0651	0.0000	1	3.3	10
4	0.0651	0.0649	−0.0002	1	3.3	10
5	0.0651	0 0648	−0.0003	1	3.3	10
6	0.1272	0.1272	0.0000	2.5	8.3	15
7	0.1272	0.1271	−0.0001	2.5	8.3	15
8	0.1272	0.1271	−0.0001	2.5	8.3	15
9	0.1272	0.1270	−0.0002	3	10	13
10	0.1272	0.1268	−0.0004	3	10	12
11	0.2548	0.2548	0.0000	3	10	20
12	0.2548	0.2548	0.0000	4	13.3	20
13	0.2548	0.2550	+0.0002	4	13.3	20
14	0.2548	0.2546	−0.0002	4	13.3	15
15	0.2548	0.2545	−0.0003	4	13.3	15

Dafs Kupfer — wenngleich etwas langsamer — auch vollständig aus salpetersaurer Lösung gefällt werden kann, ergibt sich aus der folgenden Tabelle. Bei den unter B verzeichneten Versuchen enthielt die Lösung 6 Tropfen verdünnter Salpetersäure (1 : 4), bei den Versuchen unter C enthielt sie 9 Tropfen derselben Säure.

Tabelle B.

Angew. Kupfer g	Gef. Kupfer g	Fehler g	Stromstärke in Amp.	Stromdichte für 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
0.0651	0.0648	−0.0003	1	3.3	35
0.0651	0.0652	+0.0001	0.8	2.7	30
0.0651	0.0650	−0.0001	0.8	2.7	25
0.0651	0.0649	−0.0002	1	3.3	25
0.0651	0.0650	−0.0001	0.8	2.7	25

Tabelle C.

Angew. Kupfer g	Gef. Kupfer g	Fehler g	Stromstärke in Amp.	Stromdichte für 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
0.0651	0.0652	+0.0001	1	3.3	35
0.0651	0.0648	−0.0003	1	3.3	30
0.0651	0.0650	−0.0001	1.5	5	25
0.0651	0.0650	−0.0001	1.5	5	25
0.0651	0.0647	−0.0004	1.8	6	20

Wir gingen sodann zur schnellen Ausfällung des Silbers über. Zu 50 ccm der Silbernitratlösung wurde soviel Kaliumcyanidlösung hinzugesetzt, dafs der zuerst gebildete Niederschlag von Silbercyanid sich wieder löste. Sodann wurde die Lösung mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit soviel Ammoniak versetzt, dafs sie stark alkalisch reagierte. Im übrigen war die Arbeitsweise genau wie beim Kupfer.

Die folgende Tabelle enthält die Bestimmungen mit einer Silbernitratlösung, deren Gehalt an Silber als Silberchlorid bestimmt war.

(Siehe Tabelle D, S. 418.)

Ebenso liefs sich die schnelle Ausfällung von Nickel erfolgreich ausführen. Nickelammoniumsulfat wurde in 25 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm starkem Ammoniak versetzt. In dieser Flüssigkeit lösten wir etwa 1 g Ammonsulfat und behandelten sie sodann ebenso wie die Kupfer- und Silberlösungen. Es ist jedoch besonders zu betonen, dafs die angegebenen Konzentrationen eingehalten werden

Tabelle D.

Nr.	Angew. Silber g	Gef. Silber g	Fehler g	Stromstärke in Amp.	Stromdichte auf 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
1	0.0968	0.0966	−0.0002	1.8	6	15
2	0.0968	0.0967	−0.0001	1.9	6.3	15
3	0.0968	0.0965	−0.0003	1.8	6	15
4	0.0968	0.0969	+0.0001	2	6.7	10
5	0.0968	0.0965	−0.0003	3	10	8
6	0.1898	0.1901	+0.0003	2.5	8.3	10
7	0.1898	0.1898	±0.0000	2.5	8.3	10
8	0.1898	0.1900	+0.0002	3	10	10
9	0.1898	0.1893	−0.0005	2.5	8.3	10

müssen, weil eine stärkere Verdünnung die für die vollständige Abscheidung erforderliche Zeit vergröfsert.

Tabelle E.

Nr.	Angew. Nickel g	Gef. Nickel g	Fehler g	Stromstärke in Amp.	Stromdichte auf 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
1	0.0954	0.0954	0.0000	1.5	5	30
2	0.0954	0.0953	−0.0001	3	10	25
3	0.0954	0.0956	+0.0002	3	10	25
4	0.0954	0.0953	−0.0001	3.5	11.7	20
5	0.0954	0.0955	+0.0001	3.5	11.7	20
6	0.1738	0.1736	−0.0002	3.5	11.7	25
7	0.1738	0.1740	+0.0002	3.5	11.7	25
8	0.1738	0.1740	+0.0002	4	13.3	25
9	0.1738	0.1737	−0.0001	4	13.3	25
10	0.1738	0.1738	0.0000	4	13.3	25

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dafs Nickel ebenso wie Kupfer und Silber schnell und vollständig ausgefällt werden kann.

Die auf der rotierenden Kathode erhaltenen Niederschläge dieser Metalle sind hinreichend kohärent und kompakt, um ein genaues Arbeiten und Abwägen zu gestatten, sogar dann, wenn die Stromdichte an der Kathode sehr beträchtlich ist und innerhalb weiter Grenzen verändert wird. Andere Metalle verhalten sich ähnlich;

die Resultate dieser weiteren Versuche sollen später beschrieben werden.

Die Vorteile, die die rotierende Kathode bei analytischen Arbeiten bietet, sind ohne weiteres klar: das Verfahren ist schnell ausführbar, genau und einfach. Der erforderliche Apparat ist außerdem billig; wenn mehrere Bestimmungen gleichzeitig auszuführen sind, so kann man mit einem Motor eine Transmissionsvorrichtung antreiben, von der aus mehrere Wellen in Bewegung gesetzt werden.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1903.

Die Anwendung des Zinks zur Reduktion bei der Bestimmung von Vanadinsäure.

Von

F. A. Gooch und R. D. Gilbert.[1]

Die Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadintetroxyd für die titrimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat wird gewöhnlich mit Schwefeldioxyd oder mit Schwefelwasserstoff ausgeführt. Die einfachere Behandlung mit Zink in saurer Lösung ist nicht direkt anwendbar, weil die Vanadinsäure unter diesen Verhältnissen in unregelmäſsiger Weise annähernd bis zum Dioxyd reduziert wird, wie zuerst Czudnowicz[2] gezeigt hat. Die im folgenden mitgeteilten Versuche hatten den Zweck, eine zuverlässige Methode ausfindig zu machen, um das durch Zink in saurer Lösung resultierende Reduktionsprodukt der Vanadinsäure mit Sicherheit in vierwertiges Vanadin überzuführen. Wenn dies möglich ist, so könnte das für die Vorbereitung von Eisensalzen zur Titration mit Kaliumpermanganat so wertvolle Reduktionsmittel zu dem gleichen Zwecke auch für die Bestimmung der Vanadinsäure in ihren Salzen Verwendung finden.

Die Anwendung von Zink zur Reduktion erfolgt am zweckmäſsigsten in der folgenden Weise:[3] Das eingezogene Ende eines Glasrohres von 2 cm innerem Durchmesser und 50 cm Länge wird an einen Hahn angeschmolzen, an dem andererseits ein Rohr von 0.5 cm innerem Durchmesser und 24 cm Länge sitzt. In die Verengung des weiteren Rohres wird ein Stück Platindrahtnetz gelegt und auf dieses eine etwa 2 cm starke Schicht von Glaswolle; diese

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Ann. Phys.* 120 (1863), 39.

[3] Beschrieben in Blairs Chemical Analysis of Iron (1902), S. 93.

bedeckt man schliefslich mit einer ca. 40 cm hohen Säule von amalgamierten Zinkstücken, die so grofs sind, dafs sie durch ein Sieb mit 8 Maschen auf den Zentimeter hindurchgehen. Das engere Rohr geht durch einen Gummistopfen auf einem Vakuumkolben hindurch; der letztere steht durch einen Druckregulator mit einer Luftpumpe in Verbindung. Bei der Benutzung des Apparates wird zunächst die Pumpe in Gang gesetzt und der Regulator so eingestellt, dafs etwa ein Unterdruck von 20 cm Wasser entsteht. Hierauf wärmt man das Zink durch Einsaugen von heifsem destillierten Wasser und 100 ccm heifser einprozentiger Schwefelsäure an und läfst dann die zu reduzierende Vanadinlösung in kleinen Portionen durch das Zink eintreten, abwechselnd mit kleinen Portionen einprozentiger Schwefelsäure (ca. 100 ccm im ganzen). Schliefslich wäscht man das Zink noch mit etwa 100 ccm der verdünnten Säure und etwa 250 ccm destilliertem Wasser. Während der ganzen Operation mufs das Zink von Flüssigkeit bedeckt bleiben, so dafs es nicht mit der Luft in Berührung kommt.

Die lavendelblaue Flüssigkeit im Kolben enthält Vanadindioxyd; sie nimmt, wie Roscoe[1] gezeigt hat, beim Durchleiten eines Luftstromes die blaue Farbe der Vanadintetroxydlösungen an. Die ersten Versuche, einen gut definierten Oxydationszustand zu erreichen, wurden im Anschlufs an Roscoes Beobachtung gemacht. Wir behandelten die im Kolben gesammelte Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen und bei wechselnder Zeitdauer mit Luft und titrierten sie sodann nach dem Erwärmen auf 80° mit $^1/_{20}$ *n*-Kaliumpermanganatlösung, die gegen $^1/_{20}$ *n*-Arsentrioxydlösung eingestellt war.

Diese sehr genaue Methode zur Einstellung der Permanganatlösung führten wir derart aus, dafs eine passende Menge (43 ccm) der Permanganatlösung zu einer mit 3 ccm Schwefelsäure (1 : 1) angesäuerten Jodkaliumlösung (3 g KJ) in einer mit Hahntrichter versehenen Flasche gegeben, in diese sodann titrierte $^1/_{20}$ *n*-Arsentrioxydlösung im Überschufs hineingelassen und nach dem Neutralisieren mit saurem Kaliumkarbonat unter Stärkezusatz mit Jod zurücktitriert wurde.

Bei Blindversuchen mit dem Reduktionsrohr wurde gefunden, dafs der Farbumschlag in der sauren Lösung schon nach Zusatz von 0.2 ccm Kaliumpermanganat erfolgte; diese Korrektion ist be-

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. 6 (1868), 98.

dingt durch Spuren von Eisen in dem angewandten Zink und durch das grofse Volumen der Lösung; sie wurde bei allen Vanadinbestimmungen in Rechnung gezogen. Für unsere Versuche benutzten wir Ammoniummetavanadat, und zwar ein Präparat mit 76.66 % V_2O_5, dessen Gehalt nach HOLVERSCHEITS jodometrischer Methode festgestellt worden war.[1]

Die Resultate einiger Versuche, die Oxydation der reduzierten Lösungen zu Tetroxyd unter sehr günstigen Verhältnissen durch Luft zu bewirken, sind in Tabelle I zusammengestellt. Obgleich nun dem Anscheine nach die Oxydation durch Luft glatt bis zu Ende verläuft, so erkennt man doch aus den Zahlen, dafs die völlige Umwandlung der niedrigen Oxyde in Tetroxyd nur langsam und in wenig sicherer Weise nach dem angegebenen Verfahren erfolgt, so dafs dasselbe nicht als Basis einer zuverlässigen und schnellen quantitativen Methode dienen kann.

Tabelle I.

Zeitdauer der Behandlung mit Luft (Minuten)	Temperatur in ° C.	Angew. V_2O_5 g	Gef. V_2O_5 (mit $KMnO_4$) g	Fehler g
75	56—28	0.0767	0.0778	+0.0011
75	60—29	0.0767	0.0805	+0.0038
75	48—29	0.0767	0.0829	+0.0062
75	*100	0.0767	0.0772	+0.0005
75	*100	0.0767	0.0769	+0.0002

* Die Lösung wurde in dem angegebenen Intervall zweimal zum Kochen erhitzt.

Die Einwirkung des molekularen Luftsauerstoffs ist offenbar nicht hinreichend, um alle niedrigen Oxyde in saurer Lösung vollständig in nicht allzu langer Zeit in Vanadintetroxyd überzuführen; die üblichen Oxydationsmittel aber bewirken auch eine höhere Oxydation des Tetroxyds. Wir haben nun gefunden, dafs Silberoxyd und Silbersalze zwar die niedrigen Oxyde angreifen, das Tetroxyd jedoch unverändert lassen. Silbersulfat scheint das geeignetste Salz für die Oxydation der reduzierten Lösung zu sein.

Bei unseren Versuchen mit Silbersulfat wurde die Vanadinsäurelösung in dem Reduktionsrohr genau in der beschriebenen

[1] Inaug.-Diss., Berlin 1890, S. 49.

Weise behandelt; nur wurde vor Beginn des Versuches der Aufnahmekolben mit Silbersulfatlösung beschickt. Bei den ersten sechs Versuchen wandten wir 100 ccm, bei den zwei letzten je 300 ccm gesättigte Silbersulfatlösung an. Der Kolbeninhalt wurde gekocht und dann durch Asbest in einem Filtriertiegel filtiert. Nach dem nochmaligen Erhitzen der Lösung (ca. 700 ccm) zum Sieden wurde mit $^1/_{20}$ *n*-Kaliumpermanganat titriert. Wenn die reduzierte Vanadinlösung aus dem Reduktionsrohr in die Silberlösung eintritt, so erfolgt Abscheidung von fein verteiltem metallischen Silber in Form von Schlamm; kocht man dann jedoch die Mischung auf, so vereinigt sich das ganze Silber zu einer schwammigen Masse, so dafs man ohne Filtration titrieren könnte, wenn nicht schwammförmiges Silber von Permanganat leicht angegriffen würde.[1]

Tabelle II.

Angew. V_2O_5 g	Verbraucht: $KMnO_4$ in ccm	Gef. V_2O_5 g	Fehler g
0.0767	17	0.0770	+0.0003
0 0767	17.04	0.0771	+0.0004
0.0767	17.05	0.0772	+0.0005
0.0767	16.96	0.0768	+0.0001
0.0767	16.98	0.0769	+0.0002
0.0767	17	0.0770	+0.0003
0.1918	42.9	0.1942	+0.0024
0.1918	42.7	0.1933	+0.0015

Aus den hier zusammengestellten Ergebnissen ist zu erkennen, dafs die Methode für geringere Vanadinmengen übereinstimmende und zuverlässige Werte gibt. Die gröfseren Abweichungen bei den beiden letzten Versuchen sind wahrscheinlich dadurch veranlafst, dafs es schwierig ist, den Umschlag in Rot als Endreaktion zu erkennen, wenn die rötlich-gelbe Färbung vorhanden ist, die in Gegenwart beträchtlicher Vanadinsäuremengen auftritt. Diese Schwierigkeit ist mit der Titration von gröfseren Mengen Vanadin durch Permanganat unlösbar verknüpft.

[1] Giles, *Chem. News* 15 (1867), 204; Otto von der Pfordten, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 3375; Friedheim, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 2554.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1903.

Über Verbindungen des Thoriums.

Von

A. Rosenheim, V. Samter und J. Davidsohn.[1]

I. Thoriumchlorid.

Hydrate des Thoriumchlorids haben bisher Cleve[2] und Krüss[3] beschrieben. Ersterer erhielt ein in Nadeln krystallisierendes Oktohydrat $ThCl_4.8H_2O$ durch Eindampfen einer durch Umsetzung von Thoriumsulfat mit Baryumchlorid dargestellten wässerigen Lösung, letzterer ein aus rhombischen Pyramiden bestehendes Heptahydrat $ThCl_4.7H_2O$ aus einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Suspension von Thoriumhydrat. Rosenheim und Schilling[4] haben bei vorläufigen Versuchen zur Nachprüfung dieser Angaben die von Krüss beschriebenen Krystalle erhalten, deren Analyse jedoch zur Formel eines Enneahydrates $ThCl_4.9H_2O$ führte.

Thoriumoxychloride versuchte Krüss vergeblich durch Erhitzen von wasserfreiem Thoriumchlorid, sowie durch Eindampfen salzsaurer Thoriumchloridlösungen darzustellen. Rosenheim und Schilling erhielten dagegen durch Absättigung von alkoholischer Salzsäure mit Thorerdehydrat ein in Nadeln krystallisierendes Oxychlorid der Zusammensetzung $Th(OH)_2Cl_2.8H_2O$ und einen zweiten, weniger gut krystallisierenden Körper, dessen Analyse annähernd auf die Formel $Th(OH)Cl_3.11H_2O$ stimmte.

Bei der weiteren Ausarbeitung der „vorläufigen" Versuche von Rosenheim und Schilling wurden die folgenden Resultate erhalten.

[1] Vergl. Inaug.-Dissertationen von V. Samter, Berlin 1901 und J. Davidsohn, Berlin 1902.

[2] *Bull. Soc. Chim.* [2] **21**, 116.

[3] *Z. anorg. Chem.* **14**, 361.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 977. Vergl. Inaug.-Diss. von J. Schilng, Heidelberg 1901.

Absoluter, vollständig mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol wurde mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Thorerdehydrat, das wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt war, bei gewöhnlicher Temperatur abgesättigt, bis bei mehrstündigem Schütteln kein Thorerdehydrat mehr aufgenommen wurde. Aus der nach Abfiltrieren des überschüssigen Hydrats erhaltenen Lösung wurde ein Teil des Alkohols auf dem Wasserbade abgedunstet und der Rückstand über Schwefelsäure im Vakuum weiter eingeengt. Nach einiger Zeit erstarrte die Lösung zu einem Gemenge schneeweifser feiner Nadeln, die auf Ton abgeprefst und analysiert wurden. Das Salz ist ziemlich luftbeständig, zieht aber bei längerem Liegen Wasser an. Es ist in Wasser leicht und unzersetzt löslich, ebenso in Alkohol, und wird es aus letzterer Lösung durch Zusatz von Äther teilweise wieder ausgefällt. Die Analyse dieser Verbindung führte bei wiederholten Darstellungen zu der von den früheren Angaben etwas abweichenden Formel

$$Th(OH)_2Cl_2 . 5H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:		
Th	54.33 %	54.65	54.67	54.95 %
Cl	16.63	16.94	16.82	16.71

Die Darstellung dieses Salzes gelingt nur, wenn man unter möglichstem Ausschlufs von Wasser arbeitet und zu diesem Zwecke das durch Ammoniak gefällte Thorerdehydrat häufig mit absolutem Alkohol auswäscht und am besten längere Zeit unter Alkohol stehen läfst. Je stärker der Wassergehalt des Alkohols bei der Darstellung des Präparates ist, um so geringer ist die Ausbeute an Oxychlorid, indem dadurch offenbar eine Zersetzung desselben in Hydrat und Chlorid herbeigeführt wird. Sättigt man die alkoholische Salzsäure annähernd, aber nicht vollständig mit Thoriumhydrat ab, so erhält man oft, ohne dafs sich bisher die Darstellungsbedingungen genau präzisieren lassen, ein Oxychlorid anderer Zusammensetzung. Dasselbe krystallisiert in glänzenden weifsen Blättchen und zeigt in seiner Löslichkeit dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene Salz

$$Th(OH)Cl_3 . 7H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:		
Th	48.18 %	48.36	47.65	47.94 %
Cl	22.12	22.66	22.42	21.62

Das Thoriumtetrachlorid erhält man rein aus den alkoholischen Laugen, aus denen die eben beschriebenen Oxychloride auskristallisiert sind. Ist das zur Darstellung des Oxychlorids angewandte Thoriumoxydhydrat nicht vollständig mit absolutem Alkohol zur Entfernung des Wassers ausgewaschen, so erhält man das Tetrachlorid oft direkt, ohne dafs vorher Oxychloride sich bilden. Es krystallisiert also aus schwach wasserhaltigen alkoholischen Lösungen vom Thoriumoxydhydrat in Salzsäure.

Es wurden zwei Hydrate mit Sicherheit beobachtet: ein Oktohydrat, identisch mit dem von CLEVE beschriebenen Salze, scheidet sich in prismatischen, oft zu Gruppen vereinigten Nadeln ab:

$$ThCl_4 . 8 H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:		
Th	44.79 %	44.45	44.93	44.25 %
Cl	27.41	27.18	27.53	27.71

Das Enneahydrat entspricht in seinen äufseren Eigenschaften vollständig dem von KRÜSS beschriebenen Heptahydrat: es besteht aus wasserklaren rhombischen, grofsen Krystallen

$$ThCl_4 . 9 H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:[1]	
Th	43.28 %	43.81	43.71 %
Cl	26.49	26.23	26.30 %

Ein Hydrat, das der von KRÜSS angegebenen Formel entsprochen hätte (berechnet für $ThCl_4 . 7 H_2O$: 46.40 % Th, 28.40 % Cl), wurde niemals beobachtet; doch ist es wahrscheinlich, dafs KRÜSS ein nicht ganz reines, mit Oxychlorid gemengtes Präparat in Händen gehabt hat, da sein Präparat in alkoholischer Lösung mit Äther eine geringe krystallinische Fällung ergab.

Beide erhaltenen Hydrate sind etwas hygroskopisch; sie geben über Schwefelsäure nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure ab, wodurch eine direkte Wasserbestimmung verhindert wird, sind leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol und werden aus alkoholischer Lösung durch Äther nicht ausgefällt.

---

[1] ROSENHEIM und SCHILLING (l. c.) erhielten:

Tl	43.63	43.62 %
Cl	26.49	26.74

Die Existenzgebiete der verschiedenen Hydrate genau zu ermitteln, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Doppelsalze des Thoriumchlorids waren bis vor kurzem noch nicht mit Sicherheit bekannt. BERZELIUS[1] will ein Kaliumthoriumchlorid in sehr zerfliefslichen Krystallen durch Eindampfen von Chlorkalium mit Thoriumchloridlösung erhalten haben und CLEVE[2] schreibt dieser Verbindung die Zusammensetzung $KCl.2ThCl_4.18H_2O$ zu. CHYDENIUS[3] erhielt aus Lösungen von Chlorammonium und Thoriumchlorid ein Salz $8NH_4ClThCl_4.8H_2O$. KRÜSS[4] dagegen behauptet, dafs er bei Versuchen nach allen diesen Angaben zu arbeiten stets nur Oxychloride verschiedener Zusammensetzung erhalten habe.

ROSENHEIM und SCHILLING[5] erhielten aus einer Lösung von Thoriumhydrat in alkoholischer Salzsäure bei Zusatz von Pyridinchlorhydrat und nachherigem Einleiten von Salzsäuregas ein in weifsen Krystallkrusten sich ausscheidendes Doppelchlorid.

$$(C_5H_5N)_2H_2ThCl_6.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	38.35 %	39.04	39.01 %
Cl	35.53	35.23	35.53
N	4.62	4.63	

Im Gegensatz zu dieser recht luftbeständigen Verbindung ist das analoge Chinolinsalz, das sich in feinen weifsen Nadeln aus der alkoholischen Lösung ausscheidet zu hygroskopisch zur Analyse. Durch Bestimmung der Atomverhältnisse der Bestandteile in feuchten Proben des Körpers wurde nachgewiesen, dafs derselbe die dem Pyridinsalze entsprechende Zusammensetzung hat.

$$(C_9H_7N)_2H_2ThCl_6$$

	Th		Cl		N
Gefunden: Probe I:	29.88 %		27.01 %		3.53 %
Atomquotient	1	:	5.9	:	1.95
Probe II:	26.60 %		24.28 %		
Atomquotient:	1	:	6.1		

Doppelsalze des Thoriumchlorids mit den Chlorhydraten anderer organischen Basen oder mit Alkalichloriden konnten in krystallisierter Form nicht erhalten werden.

[1] *Pogg. Ann.* **16**, 385.
[2] *Bull. soc. chim.* [2] **21**, 116.
[3] *Pogg. Ann.* **119**, 43.
[4] l. c.
[5] l. c.

II. Thoriumbromid.

Hydrate des Thoriumbromids erhielt zuerst JANNASCH[1] in krystallisierter Form. Aus einer Lösung von Thoriumhydrat in wässeriger Bromwasserstoffsäure schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure Prismen und Nadeln des Dekahydrats $ThBr_4.10H_2O$ ab. LESINSKY und GUNDLICH[2] erhielten aus alkoholischer Bromwasserstoffsäure hexagonale Prismen eines Oktohydrats $ThBr_4.8H_2O$; während die Analysen derselben Verbindung von ROSENHEIM und SCHILLING besser auf ein Heptahydrat $ThBr_4.7H_2O$ stimmten.

An Thoriumoxybromiden ist bisher nur eines, $Th(OH)_2Br_2 + 11H_2O$, aus einer mit Thoriumhydrat vollständig abgesättigten Bromwasserstoffsäure von ROSENHEIM und SCHILLING erhalten worden.

Wurde in derselben Weise wie bei der Darstellung des Thoriumoxychlorids alkoholische Bromwasserstoffsäure mit Thoriumoxydhydrat ganz abgesättigt, so erhielt man beim Einengen ein Gemenge schneeweifser mikroskopischer Nadeln. Das Salz ist ziemlich luftbeständig, gibt beim längeren Liegen Bromwasserstoffsäure ab, und ist leicht löslich in Wasser wie in Alkohol. Die untersuchten lufttrockenen Präparate stimmten auf die Formel:

$$Th(OH)_2Br_2.4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	46.58 %	47.03	47.15 %
Br	32.13	32.77	32.55

Es liegen Anzeichen dafür vor, dafs unter veränderten Temperaturbedingungen wasserreichere Hydrate dieses Oxybromids auskrystallisieren; doch wurden diese nicht in analysenreinem Zustande isoliert.

Sättigt man die alkoholische Bromwasserstoffsäure annähernd aber nicht vollständig mit Thoriumhydrat ab, so erhält man auch hier ebenso wie beim Thoriumchlorid, ein in sehr schönen Krystallblättern sich ausscheidendes Oxybromid.

$$Th(OH)Br_3.10H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	34.68 %	34.25	34.38 %
Br	35.87	36.15	36.23

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 5, 268.

[2] *Z. anorg. Chem.* 15, 84.

Aus alkoholischer Bromwasserstoffsäure, die nur teilweise mit Thoriumhydrat abgesättigt war, sowie aus den Mutterlaugen der Oxybromide krystallisierte Thoriumtetrabromid in gut ausgebildeten bisweilen drusenförmig verwachsenen Nadeln aus. Das Salz ist ziemlich hygroskopisch und leicht in Alkohol löslich. Hier führte die Analyse in Übereinstimmung mit JANNASCH zu der Formel eines Dekahydrats; doch erscheint es unzweifelhaft, dafs auch vom Tetrabromid noch andere Hydrate existieren.

$$ThBr_4 . 10 H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:		
Th	31.69 %	32.13	31.83	31.64 %
Br	43.72	43.13	42.88	42.81

Von Doppelsalzen des Thoriumbromids ist bisher nur das von ROSENHEIM und SCHILLING erhaltene Pyridinsalz bekannt. Es krystallisiert aus alkoholischer Lösung in hygroskopischen weifsen Krusten.

$$(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	26.64 %	27.03 %
Br	55.02	55.09
N	3.21	3.30

III. Thoriumjodid.

Wasserhaltiges Thoriumjodid ist bisher von JANNASCH,[1] sowie von LESINSKY und GUNDLICH[2] erhalten worden. Es krystallisiert aus Lösungen von Thoriumhydrat in reinster Jodwasserstoffsäure „entweder in isolierten Prismen oder langstrahligen Massen“. Analysen der Substanz sind ihrer Zerfliefslichkeit halber bisher noch nicht ausgeführt worden.

Aus einer in der Kälte mit wasserfreiem Thoriumhydrat beinahe abgesättigten ganz frisch dargestellten alkoholischen Jodwasserstoffsäure krystallisierten beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum nach einigen Tagen sehr schöne zu konzentrischen Gruppen vereinigte farblose Prismen aus. Während des Krystallisierens wird

[1] *Z. anorg. Chem.* **5**, 287.

[2] *Z. anorg. Chem.* **15**, 83.

der Vakuumexsikkator vorteilhaft im Dunkeln und möglichst in einem Kühlraume aufgestellt um die außerordentliche, Zersetzlichkeit der alkoholischen Jodwasserstoffsäure zu vermindern. Die Krystalle, die beim Trocknen über Schwefelsäure am Lichte sich unter Abgabe von Jod leicht zersetzen, wurden möglichst schnell auf porösem Ton getrocknet und dann analysiert.

$Th(OH)J_3.10H_2O$.

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	28.64 %	28.53	28.16 %
J	47.03	47.69	47.35

Dieses Thoriumoxytrijodid entspricht in seiner Zusammensetzung vollständig der obigen Bromverbindung.

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schieden sich beim weiteren Stehen über Schwefelsäure neben derselben Verbindung langstrahlige, die ganze Krystallisierschale durchkreuzende Nadeln aus, wie sie schon von früheren Autoren beobachtet sind, die aus einzelnen prismatischen Krystallen zusammengesetzt waren. Die Verbindung, die schnell getrocknet und analysiert wurde, erwies sich als das Dekahydrat des Thoriumtetrajodids.

$ThJ_4.10H_2O$.

	Berechnet:	Erhalten:
Th	25.27 %	25.53 %
J	55.16	53.69

Der Substanz waren geringe Mengen des Oxytrijodids beigemengt, wodurch die niedrigen Werte für Jod erklärt werden.

Ein Thoriumoxydijodid, das den analogen Chlor- und Bromverbindungen entsprechend wahrscheinlich existiert, ist bisher noch nicht isoliert worden.

IV. Thoriumdoppelfluoride.

Chydenius[1] beschreibt drei verschiedene Kaliumthoriumfluoride: Durch Kochen von frisch gefälltem Thoriumhydrat mit einer konzentrierten Lösung von saurem Kaliumfluorid und Flußsäure erhält man ein amorphes unlösliches Pulver $K_2ThFl_6.4H_2O$. Bei Zusatz

[1] *Journ. prakt. Chem.* 89, 464.

von saurem Kaliumfluorid zu einer salzsauren Thoriumlösung erhält man das ebenfalls amorphe unlösliche Pulver $KThFl_5.{}^1/_2H_2O$, und bei Anwendung von neutralem Kaliumfluorid zu dieser Umsetzung besteht der Niederschlag aus einem Gemische der beiden ersten Salze, das der Formel $8KFl.7ThFl_4.7H_2O$ entsprechen soll.

Eine Nachprüfung dieser Angaben ergab die Richtigkeit derselben in Bezug auf den äufseren Verlauf der Reaktionen. Dagegen wichen die Formeln der erhaltenen Niederschläge oft von den Angaben von Chydenius ab; da jedoch sowohl das Thoriumfluorid wie die Alkalithoriumfluoride in Wasser und Flufssäure ganz unlöslich sind, so läfst sich nicht entscheiden, ob die erhaltenen Niederschläge einheitliche Verbindungen oder Gemische sind. Mit diesem Vorbehalt seien die erhaltenen Resultate kurz angeführt.

Wurde frisch gefälltes Thoriumhydrat mit einer Lösung von Kaliumfluorid unter Zusatz von Flufssäure längere Zeit gekocht, so verwandelte sich das flockige Hydrat in ein amorphes schweres Pulver. Die Zusammensetzung des Niederschlags (I) entsprach der Formel, die Chydenius ihm zuerteilt. Ein Präparat derselben Zusammensetzung wurde erhalten, wenn Thoriumfluorid in einer Lösung von saurem Kaliumfluorid gekocht wurde (II).[1]

$$K_2ThFl_6.4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten: I.		II.
K	15.73	15.65	16.25	15.05
Th	46.77	46.41		46.84

Wird eine Lösung eines Thoriumsalzes, des Chlorids oder Nitrats, mit einer Lösung von saurem Kaliumfluorid versetzt, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim kurzen Verweilen in der Lauge schnell pulvrig wird und sich absetzt. Die überstehende Lösung enthält kein Thorium mehr und die Reaktion verläuft gleichmäfsig, ob man sie in der Kälte oder in der Siedehitze ausführt. Chydenius erhielt für den Niederschlag die Formel $KThFl_5.{}^1/_2H_2O$. Die hier vorliegenden Präparate stimmten besser auf die Formel

$$KTh_2Fl_9.6H_2O.$$

[1] Zur Analyse wurden die Körper mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, mit Salzsäure aufgenommen und das Thoriumhydrat wiederholt mit Ammoniak gefällt. Alkali wurde im Filtrat als Sulfat zur Wägung gebracht. Flufssäure wurde nicht bestimmt.

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	59.36 %	57.08	59.14 %
K	5.01	5.56	5.23
H_2O	13.79	13.77	13.64

Wurde die Fällung mit neutralem Kaliumfluorid ausgeführt, so stimmte die Analyse des erhaltenen Niederschlags annähernd auf die Formel

$$KThFl_5H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	60.42 %	60.14 %
K	10.16	11.01
H_2O	4.69	5.17

Aus einer Schmelze von Thoriumfluorid in überschüssigem Kaliumfluorid wurde nach langem Auslaugen mit Wasser, bis kein Kaliumfluorid mehr in Lösung ging, ein Pulver erhalten, das annähernd der Formel entsprach

$$KThFl_5.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	63.39 %	63.55	61.75 %
K	10.69	11.76	12.01

Wurden die analogen Reaktionen statt mit Kaliumfluoriden mit den entsprechenden Natrium und Ammoniumsalzen ausgeführt, so wurden niemals Doppelfluoride, sondern stets nur Thoriumfluorid erhalten, eine Beobachtung, die mit den Angaben von CHYDENIUS ganz übereinstimmt.

Durch Fällung einer Thoriumsalzlösung mit saurem Rubidiumfluorid wurde unter ganz denselben Erscheinungen wie bei dem Kaliumfluorid ein amorphes Pulver erhalten, dessen Analyse für die Formel sprach:

$$RbThFl_5.3H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	49.79 %	48.75	48.88 %
Rh	18.30	18 81	18.60

V. Thoriumdoppelsulfate.

Von den Doppelsalzen des Thoriumsulfats sind bisher die Kaliumverbindungen verhältnismäfsig am besten untersucht. BER-

ZELIUS[1] erhielt durch Zusatz von Kaliumsulfat zu der Lösung von Thoriumsulfat, das schwer lösliche aus heifsem Wasser umkrystallisierbare Salz $K_4Th(SO_4)_4.2H_2O$ in undeutlichen Krystallen. Nach CHYDENIUS erhält man statt dieser Verbindung, wenn man das Gemisch von Thoriumsulfat- und Kaliumsulfatlösung bei 60—70° krystallisieren läfst, feine Nadeln der Zusammensetzung $K_8Th(SO_4)_6.2H_2O$.

Ein Natriumthoriumsulfat $Na_2Th(SO_4)_3.6H_2O$ erhielt CLEVE[2] in feinen Nadeln aus einer Lösung von Thoriumsulfat in Natriumsulfat; ebenso erhielt er ein in kompakten Krusten krystallisierendes Ammoniumdoppelsalz $(NH_4)_4Th(SO_4)_4$. In allerneuester Zeit haben MANUELLI und GASPARINETTI[3] ein Rubidium- und Cäsiumdoppelsulfat $Rb_2Th(SO_4)_3.2H_2O$ bezw. $Cs_2Th(SO_4)_3.2H_2O$ in schwerlöslichen kleinen Krystallen aus gemischten Lösungen der Komponenten erhalten.

Zur Darstellung des Kaliumthoriumsulfats wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Einmal wurde eine Lösung von Thoriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Kaliumsulfatlösung versetzt; nach einigem Stehen schieden sich den Angaben von BERZELIUS entsprechend krystallinische Krusten aus. Dann wurde eine Kaliumsulfatlösung in der Kälte mehrere Stunden lang mit einem Überschusse von Thoriumsulfattetrahydrat anhaltend geschüttelt; aus der vom überschüssigen Thoriumsulfate abfiltrierten Lösung schieden sich nach einigen Stunden schön ausgebildete prismatische Krystalle ab. Die Analysen der Präparate ergaben zum Unterschiede von den früheren Angaben, dafs die Substanz wasserfrei ist.

$K_4Th(SO_4)_4$.

	Berechnet:	Erhalten:			
Th	30.05 %	30.43	30.26	30.30	30.01 %
K	20.20	20.35	20.46	20.37	19.92
SO_4	49.75	49.63	49.56	49.85	

Eine grofse Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um das zweite von CHYDENIUS beschriebene Kaliumdoppelsalz durch Krystallisation bei 60—70° zu erhalten, verliefen resultatlos.

Natriumthoriumsulfat. Eine mäfsig konzentrierte Natriumsulfatlösung wurde mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Überschusse von Thoriumsulfat geschüttelt. Aus

[1] *Pogg. Ann.* **16**, 385.
[2] *Bull. soc. chim.* [2] **21**, 116.
[3] *Gazz. chim.* **32** II, 523.

der filtrierten Lösung schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure nach einigen Tagen reichliche Mengen miteinander verwachsener Nadeln ab. Die Verbindung ist leicht in kaltem Wasser löslich; die Lösung trübt sich beim Erwärmen infolge der Abscheidung von Thoriumsulfat, wird aber beim Erkalten wieder klar.

Es wurden zwei verschiedene Hydrate dieses Doppelsalzes erhalten, die beide im Wassergehalt von dem Hexahydrat CLEVES abwichen; die asbestartig verwachsenen Nadeln enthielten lufttrocken 12 Moleküle Wasser, während ein aus verdünnterer Lösung sich ausscheidendes Präparat wasserklarer Nadeln auf ein Tetrahydrat stimmte.

$$Na_2Th(SO_4)_3.12H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	29.70 %	30.13	29.85 %
Na	5.88	6.06	6.45
SO_4	36.81	36.42	36.31
H_2O	27.61	27.63	

$$Na_2Th(SO_4)_3.4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	36.40 %	36.56 %
Na	7.19	6.94
SO_4	45.12	45.32
H_2O	11.29	11.36

Von dem letzteren Hydrat wurde eine Konstitutionswasserbestimmung versucht:

Temperatur:	80°	115°	125°	135°	150°	170°	200—220°
Gewichtsverlust in %:	0.70	1.75	10.82	10.85	10.92	10.92	11.36
Wasserverlust in Molekülen:	0.25	0.62	3.8	3.8	3.9	3.9	4.0

Die Verbindung verliert also die 4 Moleküle Wasser fast vollständig bei 125°.

Versuche, natriumreichere Doppelsulfate des Thoriums zu erhalten, verliefen resultatlos.

Ammoniumthoriumsulfat. Wurde eine konzentrierte Ammoniumsulfatlösung mit Thoriumsulfat längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, so krystallisierte aus der vom überschüssigen Thoriumsulfat abfiltrierten Lösung über Schwefelsäure miteinander verwachsene Nadeln aus. Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich; die Lösung scheidet beim Erwärmen Thoriumsulfat ab.

$$(NH_4)_4Th(SO_4)_4.2H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:		
Th	32.08 %	31.82	32.30	32.37 %
NH_4	9.94	9.60	9.87	
SO_4	53.01	52.74	52.85	53.06

Wurde zu einer Lösung von Thoriumsulfat ein Überschuſs einer Ammoniumsulfatlösung hinzugesetzt, so krystallisierten beim Stehen über Schwefelsäure, nachdem das überschüssige Ammoniumsulfat sich ausgeschieden hatte, prachtvolle wasserklare oft zentimetergroſse Tafeln aus. Diese Verbindung ist leicht in Wasser löslich; die Lösung scheidet im Gegensatz zu den anderen Thoriumdoppelsulfaten beim Erwärmen kein Thoriumsulfat ab, sondern bleibt ganz klar.

$$(NH_4)_8Th(SO_4)_6.2H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:		
Th	23.51 %	23.73	23.62	23.60 %
NH_4	14.57	14.65	14.60	14.18
SO_4	58.28	58.05	58.40	58.02

Diese Verbindung ist ganz analog dem von Chydenius beschriebenen Kalisalz $K_8Th(SO_4)_6.2H_2O$, das bei diesen Versuchen nicht wieder erhalten werden konnte.

Bei einem Versuche, das erste Ammoniumthoriumsulfat $(NH_4)_4Th(SO_4)_4.2H_2O$ darzustellen, wurde einmal, ohne daſs es gelang die Versuchsbedingungen festzulegen, ein anderes in kleinen Prismen krystallisierendes Doppelsalz erhalten, das in seiner Formel dem Natriumdoppelsalze entsprach. Bei allen Wiederholungen der Darstellung wurde jedoch die oben beschriebene Verbindung erhalten.

$$(NH_4)_2Th(SO_4)_3.4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	36.98 %	36.42	36.64 %
NH_4	5.73	5.89	
SO_4	45.83	45.47	45.63

VI. Thoriumdoppelkarbonate.

Setzt man zu einer Thoriumsalzlösung tropfenweise Natriumkarbonatlösung, so lange sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder löst und fällt man alsdann die Lösung mit Alkohol, so

erhält man ein weifses Krystallpulver, das nach CLEVE[1] die Zusammensetzung zeigt: $Na_6Th(CO_3)_5.12H_2O$.

Diese Angaben von CLEVE bestätigen sich bei der Nachprüfung. Durch den Zusatz von Alkohol erhält man zwar zuerst ein Gemisch des Doppelsalzes mit Natriumkarbonat; wäscht man aber das Krystallgemisch einige Male schnell mit kaltem Wasser, so erhält man das Doppelsalz, das wesentlich schwerer löslich ist als das Natriumkarbonat, ganz rein. Eine wesentlich gröfsere Ausbeute an dem Doppelsalz erhält man aber, wenn man frisch gefälltes Thoriumhydrat in eine auf dem Wasserbade schwach erwärmte Natriumbikarbonatlösung unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure allmählich einträgt und nach erreichter Absättigung die filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol versetzt. Das Doppelsalz scheidet sich dann in grofsen, klaren, prismatischen Krystallen ab. Es ist in kaltem Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Thoriumhydrat.

$$Na_6Th(CO_3)_5.12H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	26.22 %	26.00	26.33 %
Na	15.57	15.90	15.71
CO_3	33.84	33.72	32.65

Das analoge Kaliumsalz wurde ebenfalls durch Absättigung einer Bikarbonatlösung mit Thoriumhydrat dargestellt. Die erhaltene Lösung wurde hier auf dem Wasserbade etwas eingeengt und dann durch Alkoholzusatz das Salz zur Krystallisation gebracht. Es besteht aus klaren prismatischen Krystallen.

$$K_6Th(CO_3)_5.10H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	24.56 %	24.60	24.32 %
K	24.73	24.78	24.85
CO_3	31.70	31.92	31.58

Bei den Versuchen ein entsprechendes Ammoniumsalz zu erhalten, wurde durch Alkohol aus der mit Thoriumhydrat unter Einleiten von Kohlensäure abgesättigten Ammoniumkarbonatlösung ein mikro-

---

[1] l. c.

krystallinisches Pulver ausgefällt, dessen Analyse zu einer von dem Kalium- und Natriumsalze abweichenden Formel führte:

$$(NH_4)_2Th(CO_3)_3.6H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	41.77 %	41.34	40.52 %
NH_4	6.47	7.03	7.22
CO_3	32.35	32.40	

Wurde die Lösung von Thoriumhydrat in Ammoniumkarbonat mit einer verdünnten Lösung von Thalliumoxydulnitrat versetzt, so schied sich bald ein krystallinisches Pulver. Die Zusammensetzung dieses Thalliumthoriumkarbonats ist analog der des Kalium- und Natriumthoriumkarbonats.

$$Tl_6Th(CO_3)_5.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	13.23 %	12.55	12.46 %
Tl	69.69	71.63	71.40
CO_3	17.08	16.20	

Die Analyse dieser Präparate — es wurden zwei verschiedene Darstellungen untersucht — stimmt nur annähernd auf die berechnete Formel, da der Ausscheidung stets überschüssiges Thalliumkarbonat beigemengt zu sein scheint.

VII. Thoriumdoppeloxalate.

Die Ammoniumdoppelsalze des Thoriumoxalats sind von B. Brauner in einer wertvollen Experimentalarbeit eingehend untersucht.[1] In Substanz isoliert sind drei verschiedene Verbindungen, nämlich $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_4.4H_2O$; $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_4.7H_2O$ und $(NH_4)_2Th_2(C_2O_4)_5.7HO_2$. Ein Kaliumthoriumoxalat der Zusammensetzung $K_4Th(C_2O_4)_4.4H_2O$ erhielt Cleve[2] durch Absättigung einer siedenden Kaliumoxalatlösung mit Thoriumoxalat.

Bei der Nachprüfung der Versuche von Brauner konnten dessen Beobachtungen in allen Einzelheiten bestätigt werden; es erübrigt sich also ihre Anführung.

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* 73, 951.

[2] *Bull. Soc. Chim.* [2] 21, 116.

Das Kaliumthoriumoxalat wurde nach CLEVES Angaben dargestellt. Die ersten Krystallanschüsse brachten ebenso, wie es BRAUNER für das Ammoniumdoppelsalz beschrieben hat, keine reine Präparate, sondern Gemenge des Doppelsalzes mit überschüssigem Kaliumoxalat. Die letzten Anschüsse bestanden aus der reinen, aus harten weifsen Krusten bestehenden Verbindung. Das Salz zersetzt sich in Wasser unter Abscheidung von Thoriumoxalat.

$$K_4Th(C_2O_4)_4.4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	28.61 %	28.46	29.05 %
K	19.20	18.45	18.50
C_2O_4	43.33	41.98	42.24

Das bisher noch unbekannte Natriumthoriumoxalat wurde auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz dargestellt und schied sich einigermafsen rein in den letzten Krystallisationen ebenfalls in festen weifsen Krusten ab.

$$Na_4Th(C_2O_4)_4.6H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	29.65 %	29.54	29.84 %
Na	11.72	12.02	12.20
C_2O_4	44.87	43.30	43.21

VIII. Thoriumdoppeltartrate.

Die einzige Angabe über Thoriumdoppeltartrate rührt von CLEVE[1] her, der durch Absättigung einer siedenden Weinsteinlösung mit Thoriumhydrat ein Salz der Zusammensetzung $K_2Th(C_4H_4O_6)_3$ erhalten haben will. Aus den Lösungen dieses Salzes ist das Thoriumhydrat durch Alkalien oder Ammoniak nicht fällbar.

Wurde eine konzentrierte Lösung von Kaliumbitartrat in der Siedehitze mit frisch gefälltem Thoriumhydrat abgesättigt, so krystallisierten aus dem auf dem Wasserbade eingeengten Filtrate grofse weifse Prismen aus. Das Salz ist luftbeständig, leicht in Wasser löslich; die Lösung gibt keine Fällung mit Alkalien oder Ammoniak; dagegen wird Thoriumoxalat durch Oxalsäure in schwach salzsaurer Lösung gefällt.

$$ThO = (C_4H_4O_6K)_2.8H_2O.$$

[1] l. c.

	Berechnet:	Erhalten:
Th	30.32 %	29.68 %
K	10.18	9.96
C	12.53	12.41
H	3.13	2.84

Das entsprechende Ammoniumsalz krystallisiert in glänzenden, fest am Gefäfs sitzenden krystallinischen Krusten, das Natriumsalz in wasserklaren grofsen Prismen.

$$ThO = (C_4H_4O_6NH_4)_2.3H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	36.60 %	35.88 %
NH_4	5.67	5.73
C	15.14	15.88
H	3.47	3.84

$$ThO = (C_4H_4O_6Na)_2.8H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	31.62 %	30.97	31.34 %
Na	6.26	5.68	6.67
C	13.07	12.76	
H	3.27	2.81	

Die Unfällbarkeit des Thoriums in den Lösungen dieser Salze durch Alkali, liefsen darauf schliefsen, dafs das Thorium hier den Bestandteil eines komplexen Jons bilde und die Verbindungen mithin als Salze einer komplexen Thoriumweinsäure anzusprechen seien. Dies wurde durch Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der Salzlösungen bestätigt, da bei Gegenwart eines derartigen komplexen Jons das Drehungsvermögen im Vergleich mit dem eines gewöhnlichen weinsauren Salzes wesentlich verändert sein mufste.[1]

Die folgenden Tabellen enthalten die mit den Salzen angestellten Messungen. Dieselben wurden mit Hilfe eines Laurentschen Halbschattenapparates bei Natriumlicht ausgeführt. Die spezifischen Drehungen wurden auf die wasserfreien Verbindungen berechnet. In der ersten Kolumne sind unter C die in 100 cmm der Lösungen enthaltenen Gewichtsmengen wasserfreier Substanz, in der zweiten

[1] Vgl. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen", 2. Aufl., S. 218 u. ff.; Rosenheim und Itzig, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3424; **33**, 707.

der im 200 mm-Rohr abgelesene Drehungswinkel verzeichnet, die dritte und vierte Kolumne enthalten die daraus berechnete spezifische bezw. molekulare Drehung.

I.

$ThO(C_4H_4O_6K)_2.8H_2O$

Angew.: 1.0866 g = 0.8823 g $ThO(C_4H_4O_6K)_2$

$t = 14^0$

C	α_D in ^{0}	$[\alpha]_D$ in ^{0}	$[M]_D$
0.8823	+1.17	+66.3	+412.6
0.4411	+0.45	+51.1	+317.6
0.2205	+0.083	+18.3	+113.9

II.

$ThO(C_4H_4O_6Na)_2.8H_2O$

Angew.: 0.9724 g = 0.7816 g $ThO(C_4H_4O_6Na)_2$

$t = 17^0$

C	α_D in ^{0}	$[\alpha]_D$ in ^{0}	$[M]_D$
0.7816	+0.966	+61.8	+364.6
0.3908	+0.35	+44.8	+264.2
0.1954	+0.066	+16.9	+99.7

III.

$ThO(C_4H_4O_6NH_4)_2.3H_2O$

Angew.: 0.8551 g = 0.7823 $ThO(C_4H_4O_6NH_4)_2$

$t = 17^0$

C	α_D in ^{0}	$[\alpha]_D$ in ^{0}	$[M]_D$
0.7823	+1.05	+67.1	+389.2
0.3911	+0.40	+51.1	+296.6
0.1955	+0.066	+16.9	+97.9

Das Vorhandensein eines komplexen Thoriumweinsäureions wird durch diese Werte bewiesen; dasselbe wird allerdings, wie weiter aus diesen Tabellen ersichtlich ist, bei wachsender Verdünnung der Lösungen schnell hydrolytisch gespalten, eine Erscheinung, die bei

den meisten komplexen Weinsäureverbindungen, so den Boryl-,[1] Arsenyl-,[1] Wolfram- und Molybdäntartraten zu beobachten ist.

Um nun festzustellen, ob das bei Zusatz einer Thoriumnitratlösung zu alkalischen Weinsäurelösungen zu erwartende Maximum der Drehungssteigerung, bei einem Molekularverhältnisse der angewendeten Substanzen eintrete, das der Entstehung der erhaltenen Thoriumweinsauren Salze $ThO(C_4H_4O_6)_2R_2$ mithin der Umsetzungsgleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 2C_4H_6O_6 + 6ROH = ThO(C_4H_4O_6)_2R_2 + 4RNO_3 + 5H_2O$$ [2]

annähernd entsprechen, wurden die folgenden Messungen ausgeführt.

Ein gemessenes Volumen einer titrierten Weinsäure wurde unter Zusatz bekannter Volumina einer titrierten Thoriumnitrat- und Ätzalkalilösung auf 20 ccm verdünnt und die optische Drehung der Lösung gemessen. Der bei Zusatz von Thoriumnitrat zur Weinsäurelösung ausgefallene Niederschlag von Thoriumtartrat löste sich bei Zusatz des Ätzalkalis wieder auf.

In den folgenden Tabellen ist unter I das angewandte Volumen der Weinsäurelösung in ccm, unter II das Volumen der Ätzkali- bezw. Ätznatronlösung, unter III das der Thoriumnitratlösung verzeichnet. α_D gibt den direkt abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ die hieraus auf die angewendete Weinsäure berechnete spezifische Drehung an, C bezeichnet den Gehalt an optisch aktiver Substanz in 100 ccm der verdünnten Lösung.

IV.

I. 100 ccm = 16.1175 g Weinsäure. II. 100 ccm = 7.6256 g KOH.
III. 100 ccm = 14.0890 g $Th(NO_3)_4$
C = 1.6118 g $C_4H_6O_6$
$t = 17^0$

I. Weinsäure in ccm	II. KOH in ccm	III. $Th(NO_3)_4$ in ccm	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °
2			+0.4	+12.4
2	4		+1.267	+39.3
2	6		+1.267	+39.3
2	8	1	+1.53	+47.5

[1] HÄDRICH, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 476.
[2] R = K, Na, NH_4.

I. Weinsäure in ccm	II. KOH in ccm	III. $Th(NO_3)_4$ in ccm	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °
2	8	2	+1.95	+60.5
2	8	3	+2.7	+83.7
2	8	4	+3.08	+95.6
2	8	5	+3.17	+98.3
2	10	6	+3.45	+107.0
2	10	7	+3.58	+110.8
2	10	8	Es fällt Thorium-	
1	6	4	hydroxyd aus.	

V.

I. 100 ccm = 15.7263 g Weinsäure. II. 100 ccm = 4.0253 g NaOH.
III. 100 ccm = 13.6696 g $Th(NO_3)_4$
C = 1.5726 g $C_4H_6O_6$
$t = 17^0$

I. Weinsäure in ccm	II. NaOH in ccm	III. $Th(NO_3)_4$ in ccm	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °
2	4		+1.2	+38.2
2	6		+1.2	+38.2
2	8	1	+1.38	+44.0
2	8	2	+1.78	+56.7
2	8	3	+2.53	+80.5
2	8	4	+2.97	+94.3
2	8	5	+3.03	+96.4
2	10	6	+3.33	+105.9
2	10	7	+3.45	+109.7
2	10	8	Es fällt Thorium-	
1	6	4	hydroxyd aus.	

Die Maxima der beiden Messungsreihen $[\alpha]_D = 110.8^0$ bezw. 109.7^0 liegen, soweit beobachtet werden konnte, — bei weiterem Zusatz von Thoriumnitrat fiel Thoriumhydrat aus — bei einem Molekularverhältnisse, das genau 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ auf 1. Mol. $C_4H_6O_6$ entspricht:

Tabelle IV:

0.3223 g $C_4H_6O_6$ 0.9863 g $Th(NO_3)_4 \cdot \frac{32.23}{150} = \mathbf{0.21}$ $\frac{98.63}{480} = \mathbf{0.21}$

Tabelle V:

0.3145 g $C_4H_6O_6$ 0.9569 g $Th(NO_3)_4 \cdot \frac{31.45}{150} = 0.21 \quad \frac{95.69}{480} = 0.21$

Die angewendete Alkalimenge schwankt in beiden Tabellen zwischen 5 und 6 Mol. Ätzalkali auf 1 Mol. $C_4H_6O_6$. Dieselbe kann übrigens noch weiter gesteigert werden, ohne daſs Thoriumhydrat ausfällt oder die Drehung sich ändert. Steigert man aber die Menge Thoriumnitrat, so daſs die Lösung mehr als 1 Atom Thorium auf 1 Mol. Weinsäure enthält, so fällt aus der alkalischen Lösung Thoriumhydrat aus.

Es folgt also aus diesen Beobachtungen, daſs die alkalischen Thoriumhaltigen Weinsäurelösungen Komplexverbindungen enthalten müssen, die reicher an Thorium als die oben beschriebenen Thoriumdiweinsauren Salze $ThO(C_4H_4O_6)R_2$ nur ein Mol. Weinsäure auf jedes Atom Thorium enthalten.

Zur Darstellung dieser thoriummonoweinsauren Salze wurden ein Molekül Thoriumnitrat und ein Molekül Weinsäure zusammen in Wasser gelöst und der entstandene Niederschlag von Thoriumtartrat durch Zusatz von ungefähr 8 Molekülen Ätzalkali bezw. Ammoniak und längeres Digerieren auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Die erhaltenen klaren Lösungen wurden eingedampft und durch fraktionierte Krystallisation beim Kalium und Ammoniumsalz erst vollständig die entsprechenden Nitrate entfernt. Die syrupösen Endlaugen brachten dann in reicher Ausbeute kleine weiſse zu Krusten vereinigte Krystalle, die leicht in Wasser löslich durch Alkalien und Ammoniak kein Thoriumhydrat ausfällen lieſsen, dagegen in schwach salzsaurer Lösung mit Oxalsäure Thoriumoxalat ergaben.

Das Natriumsalz konnte auf diesem Wege nicht rein erhalten werden, da das Natriumnitrat nicht von der Verbindung zu trennen war. Wahrscheinlich wird es bei der Anwendung von Thoriumchlorid an Stelle des Nitrats zur Darstellung des Salzes gelingen, auch diese Verbindungsanalysen rein zu isolieren.

Die Analysen des Kalium und Ammoniumsalzes ergaben die folgenden Werte:

$$K_2(ThO)C_4H_2O_6 . 4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:		
Th	42.57 %	42.06	41.90	42.42 %
K	14.31	14.66	14.65	
C	8.81	8.35		
H	2.01	2.00		

$(NH_4)_2ThOC_4H_2O_6.4H_2O$.

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	46.26 %	45.82	45.62 %
NH_4	7.17	6.95	6.83
C	9.55	10.02	9.72
H	3.58	3.20	3.26

Von Lösungen des Ammoniumsalzes wurde das optische Drehungsvermögen untersucht.

VI.

100 ccm = 0.7074 g $(NH_4)_2ThOC_4H_2O_6$.

C	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °	$[M]_D$
0.7074	+1.88	+132.88	+240.5
0.3537	+0.88	+124.4	+225.2
0.1768	+0.33	+93.29	+168.9
0.0884	+0.1	+56.51	+102.3

Auch hier nimmt des Drehungsvermögen mit steigender Verdünnung stark ab.

Für die Konstitution der Thoriumonoweinsauren Salze ergiebt sich die natürliche Annahme, dafs ebenso wie bei manchen anderen Doppelverbindungen der Weinsäure, wie den Beryllium- und Kupfertartraten die Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch ein Metallradikal ersetzt ist:

$$\mathrm{COOR-CHO-CHO-COOR}$$
$$\diagdown\mathrm{ThO}\diagup$$

Für die Thoriumdiweinsauren Salze ist man dagegen zu einer solchen Annahme nicht gezwungen; in ihnen ist der eine Karboxylwasserstoff je zweier Weinsäuremoleküle durch den ThO″-Rest ersetzt:

$$(\mathrm{COOR-CHOH-CHOH-COO})_2 = \mathrm{ThO}.$$

Das Thoriumtartrat selbst hat eine ziemlich komplizierte Zusammensetzung. CLEVE[1] untersuchte die Verbindung zuerst ge-

[1] l. c.

nauer und teilte ihr die Formel $Th_3(OH)_4(C_4H_4O_6)_4.5H_2O$ zu. HABER[1] schloſs sich dieser Formulierung an und KAUFMANN[2] fand entsprechende Analysenwerte, allerdings für eine Verbindung mit $22H_2O$.

Die Verbindung entsteht als zuerst amorpher, dann bald fein krystallinisch werdender Niederschlag, wenn man zu einer Thoriumsalzlösung allmählich Weinsäure hinzusetzt, bis die anfangs sich immer wieder auflösende Fällung bleibend wird. Genau dieselbe Erscheinung, das anfängliche Wiederauflösen des Niederschlages tritt ein, wenn man umgekehrt zu einer Weinsäurelösung tropfenweise Thoriumsalzlösung hinzusetzt.

Der Niederschlag wurde durch Einwirkung äquivalenter Mengen Thoriumnitrat auf eine Lösung von neutralem Kaliumnitrat dargestellt. Die Analyse der lufttrockenen Substanz stimmte auf die von CLEVE, HABER und KAUFMANN angegebene Formel mit einem Gehalte von $20H_2O$.

$$Th_3O_2(C_4H_4O_6)_4.20H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	41.46 %	41.85 %
C	11.42	11.14
H	3.34	3.21

Diese scheinbar recht komplizierte Formel wird wesentlich vereinfacht, wenn man die nicht unwahrscheinliche Annahme macht, daſs der Körper als das Thoriumsalz der Thoriumdiweinsäure anzusprechen ist, eine Annahme, die mit den Erscheinungen bei der Fällung des Körpers gut im Einklange steht:

$$[ThO(C_4H_4O_6)_2]_2Th.20H_2O.$$

Nach dieser Annahme wären nur $^2/_3$ des Thoriums komplex gebunden; doch lieſs sich das nicht experimentell beweisen, da bei Zusatz von Alkali oder Ammoniak zu der Verbindung, um das nicht komplex gebundene Thorium zu fällen — das komplex gebundene müſste gelöst bleiben — die Verbindung naturgemäſs in Thoriummonoweinsaure Salze übergeht, die alles Thorium dann in komplexer Form enthalten.

---

[1] *Monatsh. f. Chem.* 18, 687.
[2] Inaug.-Dissert., Rostock 1899.

IX. Thoriumdoppelmalate.

Von Verbindungen des Thoriums mit Äpfelsäure ist bisher nur ein basisches Thoriummalat $Th_2(OH)_2(C_4H_4O_5)_3$ von Haber beschrieben.

Lösungen saurer äpfelsaurer Salze nehmen in der Siedehitze gröſsere Mengen frisch gefällten Thoriumhydrats auf. Die mit Thoriumhydrat abgesättigten Laugen sind nicht zur Krystallisation zu bringen, sondern erstarren zu glasigen zerspringeneen Massen, die in lufttrockenem Zustande analysiert wurden. Sie sind Salze einer den Tartraten analogen Thoriumdiäpfelsäure und enthalten, wie auch die Messung des Drehungsvermögens beweist, ein komplexes Anion. Zum Unterschied von den analogen Tartraten lassen die Lösungen dieser Salze aber durch Alkali und Ammoniak das Thorium ausfällen und demgemäſs sind hier Verbindungen, die den Thoriummonoweinsauren Salzen entsprechen, nicht existenzfähig. Es liegt dies möglicherweise an der Anwesenheit nur einer Alkoholhydroxylgruppe in der Äpfelsäure, während zwei Hydroxylgruppen notwendig sind, um wie in den Thoriummonotartraten das Radikal ThO″ zu binden.

$$ThO = (C_4H_4O_5K)_2.4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	35.05 %	35.04 %
K	11.75	11.34
C	14.50	14.16
H	2.42	2.17

$$ThO = (C_4H_4O_5Na)_2.6H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	34.83 %	35.13 %
Na	6.91	7.64
C	14.41	13.97
H	3.00	2.62

$$ThO = (C_4H_4O_5NH_4)_2.4H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	37.42 %	36.62 %
NH_3	5.49	5.79
C	15.48	15.81
H	3.87	3.84

Die Messung des optischen Drehungsvermögens der Salze führte zu den folgenden Werten:

I.

$ThO(C_4H_4O_5K)_2.4H_2O$

Ang.: 0.9086 g = 0.8121 g $ThO(C_4H_4O_5K)_2$ in 100 ccm

$t = 15^0$

C	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °	$[M]_D$
0.8098	−1.2	−74.92	−444.0
0.4049	−0.5	−61.74	−364.8
0.2024	−0.2	−49.39	−291.4

II.

$ThO(C_4H_4O_5Na)_2.6H_2O$

Ang.: 1.0112 g = 0.9359 g $ThO(C_4H_4O_5Na)_2$

C	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °	$[M]_D$
0.9359	−1.33	−71.05	−407.8
0.4679	−0.55	−58.76	−337.3
0.2339	−0.15	−32.05	−184.0

III.

$ThO(C_4H_4O_5NH_4)_2.4H_2O$

Ang.: 1.1122 g = 0.9830 g $ThO(C_4H_4O_4NH_4)_2$

C	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °	$[M]_D$
0.9830	−1.43	−72.73	−398.6
0.4915	−0.63	−64.39	−352.9
0.2457	−0.22	−43.94	−240.8

X. Verbindungen des wasserfreien Thoriumchlorids mit organischen sauerstoffhaltigen Körpern.

Die Neigung der Halogenverbindungen schwach elektroaffiner Elemente mit Ammoniak und organischen Ammoniakderivaten Molekularverbindungen ist schon lange bekannt und auch vom Thoriumchlorid sind eine Reihe derartiger Körper, allerdings zum Teil wenig gut charakterisiert durch J. Merritt Matthews[1] dargestellt worden. In der letzten Zeit haben sich eine Reihe von Unter-

[1] *Journ. Am. Chem. Soc.* **20**, 815 u. 839.

suchungen mit ganz analogen Verbindungen stickstofffreier aber sauerstoffhaltiger organischer Körper beschäftigt und es hat sich gezeigt, daſs die Neigung zur Bildung derartiger Verbindungen bei vielen anorganischen Halogenverbindungen fast ebenso groſs ist wie ihre Reaktionsfähigkeit gegen Amine. Speziell die Halogenverbindungen der Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems wie $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ bilden, wie teils ältere Arbeiten,[1] teils auch neuere, zum Teil noch nicht veröffentlichte Untersuchungen des einen von uns beweisen, mannigfache derartige Verbindungen. Einige Versuche sollten die Reaktionsfähigkeit des wasserfreien Thoriumschlorids in dieser Richtung feststellen.

Zur Darstellung des wasserfreien Thoriumchlorids wurde die Methode von Matignon und Délépine,[2] Thoriumoxyd im Tetrachlorkohlenstoffdampf zu erhitzen, etwas umgestaltet. Über das, in einem Verbrennungsrohre zur schwachen Rotglut erhitzte Thoriumoxyd wurde ein Chlorstrom, der vorher einen mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff geschickten Kolben passiert hatte, geleitet. Bei Anwendung von 10—15 g ThO_2 hatte sich dasselbe nach ca. 15—20 Minuten ohne zu sublimieren in eine glänzend krystallinische Masse verwandelt. Sie löste sich bis auf eine minimale Trübung unter Zischen in Wasser, sublimierte erst bei sehr hoher Temperatur, war fast unlöslich in Äther, etwas löslich in Alkohol, und ziemlich luftbeständig. Die Analyse verschiedener Präparate zeigte, daſs fast reines mit sehr geringen Mengen Thoriumoxychlorid $ThOCl_2$ gemengtes Tetrachlorid vorlag.

$ThCl_4$.

	Berechnet für $ThCl_4$:	Erhalten I	Erhalten II:	Berechnet für $ThOCl_2$:
Th	62.03 %	62.93	63.19	75.32 %
Cl	37.97	36.42	35.65	22.72

Die geringe Beimengung von Oxychlorid konnte auch durch wiederholtes Erhitzen im Kohlenstofftetrachloriddampf nicht entfernt werden; doch erwies sie sich bei den folgenden Versuchen als durchaus nicht hinderlich.

Die weiteren Versuche, die mit diesem Präparate angestellt wurden, zeigten nun, daſs tatsächlich das Thoriumchlorid mit

[1] Demarçay, *Compt. rend.* **76**, 1414; Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* [2] **33**, 565.
[2] *Compt. rend.* **132**, 36.

den verschiedensten Klassen sauerstoffhaltigen organischer Körper teils Molekularverbindungen, teils atomistische Verbindungen bildet. Allerdings ist der Körper in diesen Beziehungen naturgemäfs nicht so reaktionsfähig wie die Halogenverbindungen schwacher elektropositiver Elemente.[1] Es wurden die Verbindungen des Thoriumchlorids mit den folgenden Körperklassen untersucht:

Alkohole: Wird Thoriumchlorid längere Zeit in absolutem Äthylalkohol suspendiert am Rückflufskühler gekocht und die Lösung eingedunstet, so scheiden sich grofse prismatische, sehr hygroskopische Krystalle aus, die stark alkoholhaltig sind.

$$ThCl_4.4C_2H_5OH.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	41.57 %	42.08 %
Cl	25.45	23.42

Mit Äther reagiert Thoriumchlorid nicht; dagegen bildet es mit den verschiedensten Aldehyden gut charakterisierte Molekularverbindungen.

Acetaldehyd: Thoriumchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Aldehyd versetzt. Es tritt eine starke Erwärmung ein, wobei das Aldehyd in heftiges Kochen gerät. Vom ungelösten Thoriumchlorid wird abfiltriert; das Filtrat setzt nach kurzer Zeit weifse Krystallnadeln ab. Das Präparat wird nicht immer erhalten, da der Aldehyd beim Aufsieden sich oft schnell polymerisiert und dann nicht krystallisierende Schmieren resultieren. Der erhaltenen Verbindung haftet stets Paraldehyd an und infolge dessen sind nicht gut stimmende Analysenwerte zu erhalten; trotzdem kann mit ziemlicher Sicherheit nach der Analogie der anderen Verbindungen gefolgert werden, dafs diesem Körper die Formel zukommt:

$$ThCl_4.2CH_3CHO.$$

Zimmtaldehyd: Wasserfreies Thoriumchlorid wird in Äther suspendiert unter allmählichem Zusatz von 2 Molekülen Zimmtaldehyd am Rückflufskühler gekocht. Es tritt ein sehr lebhaftes Sieden ein. Aus dem Filtrate krystallisieren nach kurzer Zeit pracht-

[1] Vergl. Rosenheim und Stellmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3377; Rosenheim und Loewenstamm, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1115.

volle gelbe lange Nadeln aus, die ziemlich luftbeständig, in Wasser unter Abscheidung des Aldehyds leicht löslich sind.

$ThCl_4.2\,C_6H_5CHCHCHO.$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	36.34 %	36.05 %
Cl	22.24	21.54
C	33.84	34.35
H	2.52	2.89

Benzaldehyd: Wurde zu einem Moleküle wasserfreien Thoriumchlorids bei gewöhnlicher Temperatur 2 Moleküle Benzaldehyd zugesetzt, so erstarrt die Masse unter lebhafter Erwärmung zu einem Krystallbrei gut ausgebildeter Blättchen. Die Verbindung schliefst aber leicht etwas Benzaldehyd ein, und ist auf diesem Wege nicht immer analysenrein zu erhalten.

Wird das Thoriumchlorid in überschüssigem Benzaldehyd suspendiertund die Suspension dann zum Sieden erhitzt, so tritt unter starker Salzsäureentwickelung eine Reaktion ein, die ebenfalls einen weifsen Krystallbrei liefert. Die Masse ist auf porösem Ton abgeprefst durchaus luftbeständig, läfst sich aber aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren.

Die Analyse zeigte, dafs in dieser Verbindung zum Unterschied von den anderen erhaltenen Aldehydverbindungen, keine Molekularverbindung vorlag, wofür ja auch schon die auftretende Salzsäureentwickelung sprach, sondern dafs zwei Chloratome des Tetrachlorids durch den organischen Rest ersetzt waren. Es konnte anzunehmendermafsen wohl nur das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe CHO reagiert haben und es wäre dann ein Thoriumdibenzoyldichlorid bei dieser eigenartigen Reaktion entstanden. Da die Substanz Thoriumoxychlorid beigemengt enthielt, wurden die Analysenwerte für Thorium zu hoch gefunden; immerhin möge diese Formel vorläufig mit aller Reserve angegeben sein.

$Th(C_6H_5CO)_2Cl_2.$

	Berechnet:	Erhalten:		
Th	45.26 %		50.69	49.95 %
Cl	13.83	13.31	13.71	13.35
C	16.36			
H	1.75			

Aceton: Thoriumchlorid wurde mit einem Überschufs reinsten Acetons am Rückflufskühler gekocht; aus dem Filtrate scheiden sich durchsichtig prismatische Tafeln ab.

$$ThCl_4.2CH_3COCH_3.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	47.30 %	46.78 %
Cl	28.90 %	27.70

Keine Reaktion tritt ein mit Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren und ihren Estern. Dagegen reagieren Oxysäureester unter Salzsäureaustritt und Bildung atomistischer Verbindungen.

Salicylsäuremethylester: Thoriumchlorid, in Äther suspendiert, wurde mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Salicylsäuremethylester versetzt und am Rückflufskühler auf dem Wasserbade gekocht, so lange noch eine Salzsäureentwickelung eintrat. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Stehen ziemlich beständige grofse Krystalltafeln aus.

$$ThCl_3OC_6H_4CO_2CH_3.$$

	Berechnet:	Erhalten:	
Th	47.40 %	47.94	47.92 %
Cl	21.55	21.46	21.39

Ganz analog reagiert der Salicylaldehyd, wenn man bis zum Ende der Salzsäureentwickelung siedet. Kleine weifse Krystalle.

$$ThCl_3OC_6H_4CHO.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	50.31 %	49.47 %
Cl	23.18	24.09

Ganz ebenso wie Salicylsäurederivate reagieren auch Oxysäuren der Fettreihe mit Thoriumchlorid. So erhält man z. B. bei der Auflösung des Chlorids in Milchsäureäthylester unter Salzsäureentwickelung ein Krystallpulver, das wahrscheinlich als analoge Verbindung anzusprechen ist.

Auch mit 1—3 Diketonen wie Acetylaceton scheint Thoriumchlorid primär Molekularverbindungen zu bilden, die zwar gut krystallisieren, aber bisher auch noch nicht analysenrein erhalten

wurden, während nach URBAIN[1] Thoriumhydrat mit dem Diketon unter Bildung des Acetylacetonats $Th(CH_3COCHCOCH_3)_4$ reagiert. Die Richtigkeit der Angaben URBAINS wurden durch Wiederholung seines Versuches bestätigt. Die Analyse des schön krystallisierenden Salzes ergab.

$$Th.(CH_3COCHCOCH_3)_4.$$

	Berechnet:	Erhalten:
Th	36.98 %	37.27 %
C	38.19	38.02
H	4.45	4.16

Im Laufe der vorstehenden Untersuchungen sind die folgenden Verbindungen dargestellt[2] und beschrieben.

I. Chloride: $Th(OH)_2Cl_2.5H_2O$*, $Th(OH)Cl_3.7H_2O$*, $ThCl_4.8H_2O$, $ThCl_4.9H_2O$*, $(C_5H_5N)_2H_2ThCl_6$*, $(C_9H_7N)_2H_2ThCl_6$*.

II. Bromide: $Th(OH)_2Br_2.4H_2O$*, $Th(OH)Br_3.10H_2O$*, $ThBr_4.10H_2O$, $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$*.

III. Jodide: $Th(OH)J_3.10H_2O$*, $ThJ_4.10H_2O$*.

IV. Doppelfluoride: $K_2ThFl_6.4H_2O$, $KTh_2Fl_9.6H_2O$*, $KThFl_5H_2O$, $RbThFl_5.3H_2O$*.

V. Doppelsulfate: $K_4Th(SO_4)_4$,[3] $Na_2Th(SO_4)_3$[3]$.4H_2O$ bezw. $12H_2O$, $(NH_4)_2Th(SO_4)_3.4H_2O$*, $(NH_4)_4Th(SO_4)_4.2H_2O$,[3] $(NH_4)_8Th(SO_4)_6.2H_2O$*.

VI. Doppelkarbonate: $K_6Th(CO_3)_5.10H_2O$*, $Na_6Th(CO_3)_5.12H_2O$, $(NH_4)_2Th(CO_3)_3.6H_2O$*, $Tl_6Th(CO_3)_5$*.

VII. Doppeloxalate: $K_4Th(C_2O_4)_4.4H_2O$, $Na_4Th(C_2O_4)_4.6H_2O$*.

VIII. Doppeltartrate: $ThO(C_4H_4O_6K)_2.8H_2O$*, $ThO(C_4H_4O_6Na)_2.8H_2O$*, $ThO(C_4H_4O_6NH_4)_2.3H_2O$*, $K_2(ThO)C_4H_2O_6.4H_2O$*, $(NH_4)_2(ThO)C_4H_2O_6.4H_2O$*, $Th_3O_2(C_4H_4O_6)_4.20H_2O$.[3]

---

[1] *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 347.

[2] Die mit einem * bezeichneten Verbindungen waren bisher unbekannt.

[3] Mit anderem Wassergehalten früher beschrieben.

IX. Doppelmalate: $ThO(C_4H_4O_5K)_2.4H_2O$*, $ThO(C_4H_4O_5Na)_2.6H_2O$*, $ThO(C_4H_4O_5NH_4)_2.4H_2O$*.

X. Verbindungen mit organischen Körpern: $ThCl_4.4C_2H_5OH$*, $ThCl_4.2CH_3CHO$*, $ThCl_4.2C_6H_5CHCHCHO$*, $ThCl_2(C_6H_5CO)_2$*, $ThCl_4.2CH_3COCH_3$*, $ThCl_3OC_6H_4CO_2CH_3$*, $ThCl_3OC_6H_4CHO$*, $Th(CH_3COCHCOCH_3)_4$.

Berlin N, Wissenschaftlich chemisches Laboratorium, 4. Mai 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1903.

Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung.

Von

F. W. Küster und Max Grüters.

Vor etwa acht Jahren führte der eine von uns Leitfähigkeitsmessungen an den Natriumsalzen einer Reihe organischer Säuren aus, um über die Konstitution dieser Säuren Aufschlufs zu erhalten.[1] Die Messungen waren insofern mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, als die sehr stark halogenhaltigen Säuren sehr unbeständig waren. Es war deshalb nicht möglich, die Natriumsalze zunächst rein herzustellen und sie dann zu bestimmter Konzentration aufzulösen. Es konnte vielmehr nur so vorgegangen werden. dafs Natronlaugen bestimmter Konzentration direkt im Leitfähigkeitsgefäfs mit den festen Säuren neutralisiert wurden, wobei in dem Momente, wo gerade die Neutralität eintrat, die Leitfäkigkeit zu messen war.

Zunächst wurde versucht, den Neutralisationspunkt in üblicher Weise mit Hilfe von Indikatoren festzulegen und dann die Leitfäkigkeit zu messen. Aber dieses Verfahren erwies sich im Hinblick auf die sehr schnelle Zersetzlichkeit der Säuren als noch zu zeitraubend, so dafs unsichere Werte erhalten wurden. Es zeigte sich nun, dafs sich unter Verzicht auf besondere Indikatoren die Arbeitszeit sehr wesentlich abkürzen liefs dadurch, dafs die Leitfähigkeitsmessung selbst den Punkt erfolgter Neutralisation erkennen liefs, und zwar schärfer, als der beste Indikator. Die Grundlage für diese Möglichkeit gibt die folgende kurze Überlegung.

Die Neutralisation wurde so durchgeführt, dafs die Natronlauge bestimmter Konzentration mit einem Überschufs der fein pulveri-

[1] Über die Resultate dieser Konstitutionsbestimmungen hat Th. Zincke kurz in *Lieb. Ann.* **296**, 140 ff. berichtet.

sierten Säure versetzt wurde. Während sich nun die Säure unter ständigem Rühren schnell löste, bestand der für die Leitfähigkeit wesentlichste Vorgang in der Lösung darin, dafs die schnell wandernden Hydroxylionen durch die langsamen, kompliziert zusammengesetzten organischen Anionen ersetzt wurden, wodurch die Leitfähigkeit zurückging, bis die der Natronlauge äquivalente Menge Säure gelöst war. Nachdem dies erreicht war, löste sich aber noch eine gewisse Menge freibleibender Säure auf, wodurch die Leitfähigkeit wieder zunahm, namentlich infolge des Auftretens der entsprechenden Mengen leichtbeweglicher Wasserstoffionen. Die Änderung der Leitfähigkeit liefs sich aufserordentlich scharf auf der Brückenwalze verfolgen, das Minimum gelangte stets in klarster Weise zum Ausdruck. Diese Beobachtung legte nun aber den Gedanken nahe, dafs sich der Neutralisationspunkt zwischen Säuren und Basen vielleicht schärfer durch Leitfähigkeitsmessung werde festlegen lassen, als durch Indikatoren.

Die in der Alkalimetrie und Acidimetrie verwandten Indikatoren zerfallen bekanntlich in zwei scharf getrennte Gruppen, in die Indikatoren auf Wasserstoffionen und in die Indikatoren auf Hydroxylionen. Nun zeigt aber auch der empfindlichste Indikator auf Wasserstoffionen erst eine gewisse minimale Konzentration der Wasserstoffionen an, und ebenso verlangt der empfindlichste Hydroxylionenindikator eine gewisse minimale Hydroxylionenkonzentration, der wahre Neutralpunkt aber liegt zwischen diesen beiden, durch die Indikatoren angegebenen Punkten, im allgemeinen jedoch keineswegs gerade in der Mitte. So wird z. B. nach H. Trommsdorff[1] Phenolphtaleïn erst durch 0.50 ccm 0.01 norm. Kalilauge gerötet, Methylorange erst durch 1.0 ccm 0.01 norm. Salzsäure, so dafs der Neutralpunkt um 1.50 ccm 0.01 norm. Lösung unsicher ist, übrigens durch Phenolphtaleïn richtiger angegeben wird, als durch Methylorange.

Es sollen hier nun zunächst einige Zahlenreihen angeführt werden, welche erkennen lassen, wie der wirkliche Neutralisationspunkt durch ein Minimum der Leitfähigkeit zum Ausdruck gelangt zwischen den beiden Punkten, welche durch die Farbenumschläge von Phenolphtaleïn und Methylorange gekennzeichnet sind. Die verwendete Natronlauge war ganz rein, auch kohlensäurefrei, hergestellt durch Zerfliefsenlassen von Natrium in feuchter Atmosphäre

[1] Fr. Mohrs Lehrbuch der Titriermethoden, 7. Aufl., S. 95.

unter einer Glasglocke, aufgefangen und aufbewahrt nur in Platingefäfsen. Sie war, wie die benutzte Salzsäure, 0.1 norm., während das Barytwasser 0.2 norm. war. Es wurde so verfahren, dafs 40 ccm der 0.1 norm. Natronlauge zunächst mit Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bis zum Farbenumschlag titriert wurden, dann wurde Methylorange zugesetzt und unter andauernder Verfolgung der Leitfähigkeit sehr langsam bis zum erneuten Farbenumschlag weiter titriert. In der Tabelle ist neben der Anzahl von Kubikzentimetern verbrauchter Salzsäure der jedesmalige Stand der Brückenwalze eingetragen:

1. Versuchsreihe (mit NaOH).

ccm HCl	Walze	Bemerkungen
39.77	14.710	Umschlag mit Phenolphtaleïn
39.82	14.689	
39.88	14.669	
39.90	14.655	
39.93	14.651	
39.96	14.641	
39.98	14.635	Minimum der Leitfähigkeit
40.00	14.640	
40.02	14.642	
40.10	14.658	
40.16	14.668	Umschlag mit Methylorange

2. Versuchsreihe (mit NaOH).

ccm HCl	Walze	Bemerkungen
39.73	—	Umschlag mit Phenolphtaleïn
39.77	14.623	
39.87	14.614	
39.91	14.600	
39.93	14.590	
39.95	14.595	
39.98	14.592	
40.00	14.588	Minimum der Leitfähigkeit
40.02	14.591	
40.05	14.593	
40.11	14.605	
40.14	14.608	Umschlag mit Methylorange

Diese Zahlenreihen zeigen, wie scharf das Minimum der Leitfähigkeit ausgeprägt ist, und dafs es innerhalb der Ablesefehler mit

dem Neutralisationspunkte zusammenfällt. Vom Farbenumschlag mit Phenolphtaleïn bis zum Farbenumschlag mit Methylorange wurden im ersten Falle 0.39, im zweiten Falle 0.41 ccm 0.1 norm. Salzsäure verbraucht. Der durch das Minimum der Leitfähigkeit angezeigte Neutralisationspunkt fällt hier, wie überhaupt in allen Fällen, wo mit Natronlauge gearbeitet wurde, nahe in die Mitte zwischen die beiden Farbenumschläge des Phenolphtaleïns und des Methylorange — ohne Zweifel eine Folge davon, daſs die Natronlauge, das verwendete Wasser und die Salzsäure aus der Luft etwas Kohlendioxyd aufgenommen hatten. Beim Titrieren von Barytwasser hingegen, wo sich diese Fehlerquelle wegen der Unlöslickkeit des Karbonats von selbst ausschaltet, fällt der Umschlag mit Phenolphtaleïn fast mit dem Minimum der Leitfähigkeit zusammen, während der Abstand des Minimums vom Umschlag mit Methylorange etwa derselbe bleibt, wie bei der Natronlauge. Es zeigt das die folgende

3. Versuchsreihe (mit $Ba(OH)_2$).

ccm HCl	Walze	Bemerkungen
39.95	12.872	Umschlag mit Phenolphtaleïn
39.97	12.870	Minimum der Leitfähigkeit
39.99	12.871	
40.03	12.878	
40.07	12.889	
40.10	12.898	
40.16	12.921	
40.21	12.943	Umschlag mit Methylorange
40.00	12.745	Umschlag mit Phenolphtaleïn
40.03	12.743	Minimum der Leitfähigkeit
40.06	12.746	
40.10	12.749	
40.16	12.765	
40.23	12.782	Umschlag mit Methylorange

Durch Vorstehendes ist der Nachweis geliefert, daſs sich der Neutralisationspunkt zwischen Säuren und Basen mit auſserordentlicher Schärfe bestimmen läſst — sicherer als durch Indikatoren — mit Hilfe der einfachen, üblichen Vorrichtung zum Messen der Leitfähigkeit von Elektrolyten, wie sie jetzt in jedem Laboratorium vorhanden ist. Man wird sich des Verfahrens mit Vorteil da be-

dienen, wo starke Färbung oder Trübung der Lösungen die Anwendung von Indikatoren erschwert oder unmöglich macht. —

Im Anschlufs hieran mögen noch einige kleine Beobachtungen über die Empfindlichkeit des Methylorange als Wasserstoffionenindikator Platz finden.

Verschiedene Mengen des nämlichen destillierten Wassers wurden mit je 1 Tropfen Methylorangelösung versetzt und nun mit 0.1 norm. Salzsäure titriert

1. bis stets der gleiche orangefarbene Ton erreicht war;
2. bis stets derselbe rötliche Farbenton erreicht war.

a	*b*	*c*	*d*
Wasser in ccm	HCl verbraucht bis orange	rötlich	*b* für je 50 ccm H_2O
50	0.03	0.06	0.03
100	0.06	0.10	0.03
150	0.09	0.12	0.03
200	0.12	0.18	0.03

Hieraus folgt, dafs der orangefarbene Ton bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration erreicht wird, dafs also die hierfür erforderliche Säuremenge etwa dem Flüssigkeitsvolum proportional ist.

Es steht zu erwarten, dafs zum Herbeiführen des Farbenumschlages des Methylorange mehr Salzsäure verbraucht wird, wenn die Ionenspaltung letzterer durch Chlorionen zurückgedrängt wird. Einige Versuche haben diese Annahme bestätigt. In folgender Zusammenstellung sind die Salzsäuremengen angegeben, welche erforderlich sind, in 50 bezw. 100 und 200 ccm Wasser Methylorange bis zu den oben gewählten Farbtönen zu verfärben, wenn das Wasser für Chlorkalium gleichzeitig 0.000 bezw. 0.050 und 0.025 norm. ist.

Volum	ccm $^1/_{10}$ *n*-HCl bis orange			ccm $^1/_{10}$ *n*-HCl bis rötlich		
in ccm	0.000 KCl	0.025 KCl	0.050 KCl	0.000 KCl	0.025 KCl	0.050 KCl
50	0.03	—	0.07	0.06	—	0.10
100	0.06	0.09	0.10	0.10	0.13	0.17
200	0.12	0.20	0.24	0.18	0.25	0.30

Mit dem Gehalt an Chlorkalium nimmt also die zur Hervorrufung eines bestimmten Effektes erforderliche Säuremenge deutlich und regelmäfsig zu.

Zum Schlufs mögen die vorstehend erhaltenen, zum Teil nicht neuen, aber oft nicht beachteten Resultate nochmals zusammengefafst werden:

1. In Fällen, wo Niederschläge oder Färbungen die Anwendung von Farbenindikatoren unmöglich machen, läfst sich der Neutralpunkt leicht und sehr scharf durch Leitfähigkeitsmessung erkennen.

2. Lösungen, die mit einem Indikator auf Hydroxylionen (Phenolphtaleïn) eingestellt sind, sind bei Benutzung eines Indikators auf Wasserstoffionen (Methylorange) nicht scharf richtig. Die Abweichungen sind abhängig von der Konzentration (dem Volum) und von der Gegenwart von Neutralsalzen (Chlornatrium etc.).

3. Mit Phenolphtaleïn als Indikator sollte man bei genauen Titrationen stets nur Barytwasser verwenden. Natronlauge und Kalilauge geben wegen des variablen Gehaltes an Karbonat Abweichungen, die in unkontrollierbarer Weise von Zufälligkeiten abhängen.

4. In karbonatfreien Lösungen gibt Phenolphtaleïn Umschläge, die mit dem wahren Neutralpunkte fast absolut zusammenfallen. Methylorange ist unempfindlicher, die Empfindlichkeit unter dem Einflufs verschiedener Umstände variabel (Verdünnung, Neutralsalze).

Clausthal, Chem. Institut der Bergakademie, Mai 1903.

Bei der Redaktion eingegangen 19. Mai 1903.

Beobachtungen und Versuche über Reaktionen zwischen gelbem Phosphor und Kupfer in wässeriger Lösung.

Von

WALTHER STRAUB.

Mit 3 Figuren im Text.

Soviel mir bekannt, beobachtete zuerst WOEHLER die Erscheinung, daſs sich ein in eine nicht zu verdünnte Lösung von Kupfersulfat eingetauchtes Stück gelben Phosphors im Laufe einiger Tage mit metallischem, unter Umständen krystallinischem Kupfer überzieht. A. VOGEL[1] bestätigte die Beobachtung und teilte ferner mit, daſs unter dem metallischen Kupferüberzug eine Schicht von Phosphorkupfer direkt auf dem Phosphor aufliegt; denselben Endzustand bekam er mit Lösungen von Kupfernitrat. Nach beendeter Reduktion enthielt die Flüssigkeit auſser den Säuren der angewandten Kupfersalze noch Phosphorsäure. SIDOT[2] bediente sich der Reaktion zum Zwecke der Gewinnung von Kupferphosphür und machte dabei den Befund, daſs das von seiner metallischen Hülle sowie vom Kupferphosphürüberzug mechanisch befreite Phosphorstück, in Wasser eingebracht, beträchtliche Mengen Wasserstoffgas abgibt, während im Laufe des Reduktionsprozesses des Kupfersalzes keine sichtbare Gasentwickelung stattfand.

Eine praktische Anwendung findet die Reaktion in der Therapie der akuten Phosphorvergiftung, wo bekanntlich eine Gabe von Kupfersulfat noch im Magen-Darmkanal befindlichen Phosphor von der Resorption und damit lebensgefährlicher Wirksamkeit ausschlieſst.

[1] *Journ. prakt. Chem.* 8 (1836), 109.

[2] *Compt. rend.* 1877, 1454.

Da die Angaben der erwähnten Autoren nur das Ergebnis qualitativer Versuche skizzieren und damit für das Verständnis des Ablaufs der Vorgänge bei der Reaktion keine Unterlagen bieten, versuchte ich es, durch genaueres, zum Teil quantitatives Verfolgen der Vorgänge etwas Licht in die Theorie dieser Anwendungsart des Kupfersulfats zu bringen.

I. Vorgänge im System Phosphor-Kupfersulfat-Wasser.

Das in wässerige Lösungen von Kupfersulfat eingebrachte Stück gelben Phosphors wird zunächst und nach einigen Minuten schwarz. Nimmt man es aus der Lösung heraus, so ist es undurchsichtig, es reagiert nicht mehr merklich mit dem Luftsauerstoff, denn es raucht weder, noch riecht es nach Ozon. Beim Verbleib in der Lösung folgt auf die schwarze Farbe eine dunkelrote und schliefslich mit allmählichen Übergängen die hellrote des reinen metallischen Kupfers. Bringt man das Phosphorstück in sehr verdünnte Lösungen von Kupfersulfat, so werden bei der Reduktion der Lösung trotzdem vom Überzug des Phosphorstückes alle Farbenstufen durchlaufen, nur ist dann unter Umständen beim eingetretenenen Endzustande das Phosphorstück nur teilweise vom Metall bedeckt.

In durch fortgesetzte Zugabe von neuem Kupfersulfat konzentriert erhaltenen Lösungen wächst der Überzug des Phosphorstückes so lange, als unveränderter Phosphor als Kern vorhanden ist; dieser wird also beim Wachstum des Überzuges allmählich verbraucht. Das Wachstum ist keineswegs konzentrisch, verläuft vielmehr sehr unregelmäfsig unter Bildung von stalaktitenförmigen Auswüchsen oder auch gestielten Anhängen, wie die Figur 1 zeigt, die einem Versuch entnommen ist, in dem ein 35 g wiegendes Stück Phosphor während eines Jahres den Reduktionsprozefs in konzentrierter Kupfersulfatlösung unterhielt.

Die unten anhängende Traube erreichte ein Gewicht von 9.2 g und bestand aus reinem metallischem Kupfer. Die Reduktion der Kupfersulfatlösung ist eine vollkommene insofern, als nach Entfärbung der Flüssigkeit durch kein Reagens, auch nicht in der eingeengten und schwefelsäurefreien Flüssigkeit eine positive Kupferreaktion erzielt werden konnte.

In allen Versuchen, in denen gröfsere Mengen von Kupfersulfat unter Bildung eines dichten Metallüberzuges reduziert wurden, lag zwischen Metall und unverändertem Phosphor jener schwarze Körper,

der auch zeitlich den ersten Überzug des Phosphorstückes bildet. Diese Substanz ist bezüglich ihrer Menge und ihrer Schichtdicke durchaus inkonstant. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach besteht sie, wie schon VOGEL bezw. SIDOT fanden, aus Phosphor und Kupfer. Das Mengenverhältnis von Phosphor und Kupfer in der in wenig einwandfreier Weise durch Loskratzen vom metallischen Kupfer isolierten Substanz erwies sich als inkonstant, so daſs ich nicht entscheiden kann, ob etwa P_2Cu_3 oder P_2Cu_5 oder ein Gemenge von beiden vorliegt. Ich werde den Körper in der Folge ohne Präjudizierung Kupferphosphür nennen.

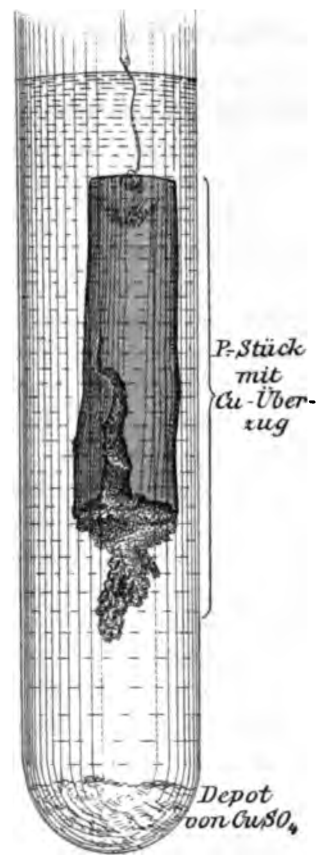


Fig. 1.

Überträgt man ein mit metallischem Kupfer überzogenes Phosphorstück in destilliertes Wasser, so bleibt es rein metallisch. Der Überzug ändert jedoch bald seine Farbe, wird matt und glanzlos, wenn man ihn vom Phosphor ablöst. Dies deutet darauf hin, daſs bezüglich der vom Phosphor unterhaltenen Reaktionen, nach völliger Reduktion des Kupfersulfats der Lösung noch kein Gleichgewicht eingetreten ist.

Die qualitative Untersuchung der kupferfreien Flüssigkeit ergibt. wie einleitend bemerkt, die Anwesenheit von Schwefelsäure und Phosphorsäure.[1] In einer Reihe von Versuchen wurde nach beendigter Reduktion des Kupfersulfats quantitativ die in Reaktion getretenen Säuremengen bestimmt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

[1] Die Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd wurde nicht systematisch durchgeführt. Es kann diesbezüglich nur angegeben werden, daſs nach eben bei Luftzutritt vollzogener Reduktion der Lösung die Probe mit Tetramethylparaphenylendiamin, sowie die mit Jodkali stärke + Ferrosulfat schwach positiv, die mit Chromsäure und Äther negativ ausfiel.

Tabelle I.

Nr. des Versuches	Dauer des Versuches	$CuSO_4 + 5H_2O$ in Reaktion getr.	am Schlufs in d. Lösung H_2SO_4	am Schlufs in d. Lösung H_3PO_4	Im Überzug H_3PO_4	Bemerkung
1	12 Mon.	79.62	31.21	11.39	3.06	Endliche Konzentration d. H_2SO_4 = 44 Gewichts-%
2a[1]	3 Tage	1.35	**0.53**	0.21	**0.03**	je 50 ccm Flüssigkeit
b	7 Tage		0.53	0.20	0.04	
c	16 Tage		0.53	0.25	0.03	
3	21 Tage	7.79	3.05	1.24	0.40	granulierter Phosphor
4	8 Mon.	0.77	**0.30**	**0.11**	**0.03**	Luftabschlufs, granulierter Phosphor
5	6 Tage	2.44	**0.96**	**0.36**	0.05	in Wasserstoffatmosphäre

[1] Im Versuch 2a war die Reduktion der $CuSO_4$-Lösung nicht vollendet.

Tabelle II.

Nr.	Phosphor der Lösung zu Schwefelsäure (Phosphat-Phosphor	Phosphor im Überzug zu Schwefelsäure (Phosphür-Phosphor)	Gesamtphosphor zu Schwefelsäure
1	1 : 8.2	1 : 30.6	1 : 6.5
2 a	**1 : 7.6**	**1 : 53**	**1 : 6.6**
b	1 : 7.9	1 : 53	1 : 6.6
c	1 : 6.4	1 : 53	1 : 5.7
3	1 : 7.4	1 : 23.4	1 : 5.5
4	**1 : 7.5**	**1 : 30**	**1 : 6.4**
5	**1 : 8.0**	**1 : 54**	**1 : 6.8**

Der Phosphor des Überzugs wurde durch Behandeln des ganzen aus Phosphorkern + Phosphür + Kupfer bestehenden Stückes mit kalter Salpetersäure gewonnen. Ist die Ablösung des Überzugs beendet, so liegt das blanke Phosphorstück vor. Die Bildung von Phosphorsäure aus Phosphor und kalter Salpetersäure geht, wie Kontrollversuche ergaben, so langsam, dafs darin praktisch keine Fehlerquelle liegt.

Die beiden Tabellen zeigen, dafs die Mengen des in Reaktion getretenen Phosphors nur dann in einem konstanten Verhältnis zur Menge des reduzierten Kupfersulfats stehen, wenn die Reduktion entweder (Versuch 2a) nicht beendet war oder der ganze Prozefs unter Ausschlufs des atmosphärischen Sauerstoffs sich abspielte (Versuche 4 u. 5).

Die Versuche 2a—c bestätigen die oben aus anderen Gründen gemachte Schlufsfolgerung, dafs nach Beendigung der Reduktion

des Kupfersulfats noch weiter Phosphor in Reaktion tritt. Es stieg nämlich der Quotient $\frac{\text{Gesamt-Phosphor}}{\text{Schwefelsäure}}$ im Laufe von 9 Tagen nach vollständiger Reduktion des Kupfersulfats von $\frac{1}{6.6}$ auf $\frac{1}{5.7}$ (Versuch 2b und c). Das gilt aber nur bei Anwesenheit von Luftsauerstoff (vergl. Versuch 2c mit Versuch 4[1] oder 5).

Der Versuch 3 mit seinem ähnlich grofsen Quotienten $\frac{1}{5.5}$ ist zur Vergleichung nicht heranzuziehen, da es sich bei ihm um einen abnorm hohen Phosphür-Phosphor-Wert handelt, der übrigens durch die Granulierung des angewandten Phosphors genügend erklärt sein dürfte.

Die Menge des als Phosphür in Reaktion gegangenen Phosphors ist bei Anwendung granulierten Phosphors nur in unzuverlässiger Weise zu bestimmen, dadurch werden die Versuche 3 und 4 für die Vergleichung der Werte unbrauchbar, ebenso haben als besondere Fälle die unter Luftzutritt nach beendeter Reduktion noch im Gange gewesenen Versuche 1, 2a und c auszuscheiden, und so bleiben Versuch 2b und 5, deren Werte, wie die folgende Tabelle ergibt, tatsächlich genügend übereinstimmen, um schliefsen zu lassen, dafs in dem durch die eben vollendete Reduktion des Kupfersulfats gekennzeichneten Moment für 6.7 g freigewordene Schwefelsäure 1 g Phosphor in Reaktion getreten ist — nach Äquivalenten berechnet für 1 Mol Schwefelsäure rund 0.5 Mol Phosphor —, woraus sich ergibt, dafs 1 Mol Phosphor rund 2 Mol Kupfer aus der Kupfersulfatlösung abscheidet.

Tabelle III.

Nr.	$\frac{\text{Phosphat-Phosphor}}{\text{Schwefelsäure}}$	$\frac{\text{Phosphür-Phosphor}}{\text{Schwefelsäure}}$	$\frac{\text{Gesamtphosphor}}{\text{Schwefelsäure}}$
2b	$\frac{1}{7.9}$	$\frac{1}{53}$	$\frac{1}{6.6}$
5	$\frac{1}{8.0}$	$\frac{1}{54}$	$\frac{1}{6.7}$

[1] In diesem Versuch 4 mit 8monatlicher Dauer unter Luftabschlufs blieb der Quotient auf ungefähr derselben Höhe, die er im Versuch 2b unmittelbar nach der Reduktion erreicht hatte.

Zu Beginn einer unter Luftabschlufs zu Ende geführten Reduktion sind an Sauerstoffverbindungen nur Kupfersulfat und Wasser vorhanden. Da der gesamte Sauerstoff des Kupfersulfats in der Schwefelsäure wieder gefunden wird, mufs der Sauerstoff des während der Reduktion des Kupfersulfats oxydierten Phosphors aus anderer Quelle gedeckt werden. Diese Quelle kann nur das Wasser sein.

Ob auch dann, wenn die Reduktion bei Luftzutritt verläuft, der Sauerstoff des oxydierten Phosphors aus dem Wasser stammt, kann nicht streng entschieden werden. Es wird wahrscheinlich gemacht durch den oben erwähnten Befund, dafs die unter Luftzutritt eben vollendete Reduktion (Versuch 2b) und die unter Luftabschlufs nach vollendeter Reduktion noch monatelang aufbewahrte Versuchsanordnung (Versuch 4) die gleichen Werte des Phosphatphosphors ergaben.

Über die innere Natur der zur Reduktion des Kupfersulfats zu metallischem Kupfer führenden Reaktion können keine glaubwürdigen Vermutungen geäufsert werden. Bedenkt man, dafs, wovon später gehandelt werden soll, dem Phosphür in der Phosphoroxydation eine Rolle zukommt, dafs die bei der Oxydation bis zur höchsten Stufe durchlaufenen niederen Oxydationsstufen, speziell die unterphosphorige Säure, auf Kupfersulfat reduzierend wirken, so wird klar, dafs die Zahl der Reaktionen, die im speziellen Falle einem Gleichgewichte zustreben, eine zu grofse ist, als dafs man den Anteil einer jeden an der Herbeiführung des durch die völlige Reduktion bestimmten Endzustandes präzisieren könnte.

Oben wurde erwähnt, dafs das einmal reduzierte und als Überzug niedergeschlagene Kupfer bei Anwesenheit unveränderten überschüssigen Phosphors säurebeständig ist, obwohl es z. B. in dem speziellen Falle des Versuchs 1 im Laufe eines halben Jahres in einer von 20 auf 44 $^{0}/_{0}$ steigenden Konzentration von Schwefelsäure sich befand. Im allgemeinen ist Kupfer bekanntlich in Schwefel- und Phosphorsäure nicht löslich; bei Zutritt der Luft findet jedoch an der Grenze von Wasser, Kupfer und Luft eine Aktivierung von Sauerstoff statt (Moritz Traube). Auf diesem Umweg über die Stufe des Kupferoxyds findet dann die Lösung des Kupfers statt. Diese Aktivierung — von Traube mit dritten Reagenzien studiert — läfst sich sehr leicht demonstrieren, wenn man ein blankes Stück Kupferblech in eine 0.5—10 $^{0}/_{0}$ige Lösung von Phosphor- oder Schwefelsäure zur Hälfte eintaucht. Es wird alsdann an der Berührungsstelle der drei Phasen Flüssigkeit, Metall und Luft das Metall im

Laufe von einigen Wochen völlig durchfressen. Wie weit die Einwirkung des Sauerstoffs in die Tiefe geht, erkennt man an dem in der Flüssigkeit befindlichen Stück Metall sehr deutlich, denn die Wirkungstiefe ist durch feinste, das Metall durchsetzende Löcher bis zu 3—4 cm weit abwärts gekennzeichnet. Diese Reaktion unterbleibt bei längerem Aufenthalt des mit Kupfer überzogenen Phosphorstückes in der Reduktionsflüssigkeit, also im System Phosphor + Kupfer + Schwefel = Phosphorsäure + Sauerstoff. Die Deutung des Befundes scheint die Beobachtung zu bringen, dafs nach vollendeter Reduktion bei Luftzutritt die Phosphorsäurebildung fortfällt. Es ist wahrscheinlich, dafs der überschüssige Phosphor den atmosphärischen Sauerstoff zu seiner eigenen Oxydation verwendet und dadurch die Kupferoxydation hindert.

Wie oben erwähnt, werden die Kupfersulfatlösungen durch Phosphor völlig entkupfert. Um die Empfindlichkeit dieser, zum Nachweis von Kupfer eventuell analytisch verwertbaren Reaktion zu erforschen, wurde folgende Versuchsreihe angestellt. Es wurden gleichzeitig in mehreren Gläsern je 50 ccm verschieden konzentrierter Kupfersulfatlösungen (ber. auf $CuSO_4 + 5H_2O$) mit je einem 0.3 g schweren Phosphorzylinder in Reaktion gebracht. Das Resultat gibt folgende Tabelle.

Tabelle IV.

5 Gefäfse enthaltend $CuSO_4 + 5H_2O$ in Verdünnung von

A 1 : 10^2	*B* 1 : 10^3	*C* 1 : 10^4	*D* 1 : 10^5	*E* 1 : 10^6	
Metall Lsg. noch blau	Phosphür Lösg. noch blau	—	—	—	nach 2 Stdn.
Überzug verstärkt noch schwach blaue Lösung	teilweise krystallinisch	schwarzer Hof von Phosphür	—	—	nach 18 Stdn.
total entfärbt	metall. Überzug	—	—	—	nach 4 Tagen
—	—	Cu-Krystalle	Phosphür	—	nach 11 Tag.
—	—	—	—	—	nach 4 Woch.

Das Minimum der Reaktion besteht darin, dafs sich ein deutlich sichtbarer schwarzer Hof von Phosphor erst in der nächsten Umgebung des Phosphorstückes bildet, der sich im Laufe der Zeit als schwarzer Überzug auf dem Phosphorstück verdichtet. Im beobachteten Falle war das Phosphorstück blofs bis zum dritten Teil seiner Längenausdehnung überzogen, die schwarze Partie scharf von

der gelben des normalen Phosphors abgesetzt. Die Reaktion ist also sehr charakteristisch. Die Empfindlichkeitsgrenze lag für den angegebenen Fall bei einer Verdünnung 1 ($CuSO_4$ + $5H_2SO_4$) auf 100000 Wasser, d. h. es wird noch eine deutliche Reaktion erzielt, wenn in 50 · ccm Lösung 0.125 mg Kupfer enthalten sind. Bei gröfseren Mengen Flüssigkeit läfst sich die Grenze bezüglich der Verdünnung noch erweitern, denn es trat eine deutliche Schwarzfärbung in der Umgebung des Phosphorstückes (zur Verdichtung auf dem Phosphor kam es nicht) noch auf, als ein Phosphorstück zwei Monate in einem Liter einer Lösung von 1 ($CuSO_4$ + $5H_2O$) auf 1000000 Wasser lag.

Vergleicht man die Empfindlichkeit dieser Reaktion mit der der gebräuchlichen anderen, so erweist sie sich als jenen beträchtlich überlegen. Nach eigenen Beobachtungen ist die Blaufärbung einer Kupfersulfatlösung auf Zusatz von Ammoniak schon in der Verdünnung 1 ($CuSO_4$ + $5H_2O$) zu 8000 Wasser kaum mehr deutlich, während die Grenze der Sichtbarkeit der Färbung mit Ferrocyankalium bei 1 ($CuSO_4$ + $5H_2O$) zu 16000 Wasser liegt. Ein besonderer Vorteil dürfte vielleicht noch in der festen Abscheidung der gesuchten Substanzen auf dem Phosphor selbst aus grofser Verdünnung liegen.

Wie das Kupfersulfat wird übrigens auch das allmählich in Phosphorsäure gelöste (s. o. S. 465), vermutlich saure Phosphat völlig reduziert, nach SIDOT auch das Nitrat. Inwiefern die Anwesenheit anderer Salze die Reduktion beeinflufst, wurde zu wenig systematisch untersucht, um zuverlässige Angaben machen zu können.

II. Vorgänge im System Kupfer + Wasser + Phosphor + Sauerstoff.

Bringt man ein Stück metallischen Kupfers in ein lose durch Watte verschlossenes Gefäfs, in dem sich ein Stück Phosphor und destilliertes Wasser befindet, so tritt in der Umgebung des Phosphors nach 1—2 Tagen — die Zeit wächst mit dem Abstand des Kupferstückes vom Phosphor — eine schwarze Färbung auf, die sich mehr und mehr verdichtet und dunkelrote Färbung annimmt. Die Rotfärbung wird immer intensiver, bis schliefslich das Phosphorstück mit einem lockeren Rasen von reinem metallischem Kupfer in Form äufserst zierlicher gefiederter Kristalle überzogen ist.

Die Menge des auf diese Weise in Reaktion getretenen Kupfers

ist viel geringer, als man beim Anblick des aufserordentlich voluminösen Rasens vermuten möchte. In einem Versuche wurden durch 1 g Phosphor im Laufe von 10 Monaten von 0.731 g metallischen Kupfers 0.11 g zur Bildung des Krystallrasens verbraucht.

Durch geeignete Versuchsanordnung gelingt es, von dem anfänglich auftretenden schwarzen Körper eine für die qualitative Untersuchung genügende Menge zu erhalten. Er enthält Phosphor und Kupfer, was zusammen mit seinen übrigen Eigenschaften berechtigt, in ihm wieder das mehrfach erwähnte Kupferphosphür zu erblicken.

Nach einem länger in Gang befindlichen Versuche, etwa wenn sich in der Umgebung des Phosphors schon Kupferkrystalle abscheiden, ist in der klaren überstehenden Flüssigkeitsschicht Phosphorsäure qualitativ nachzuweisen.

Das Phosphür tritt stets in der Umgebung des Phosphors auf, auch dann noch, wenn der Phosphor in dem Ende des einen und das Kupfer in dem des anderen Schenkels eines vertikal aufgehängten ∩-Rohres sich befinden.[1] Trennt man Phosphor und Kupfer durch eine Diffusionsmembran, so verhindert auch diese nicht das Auftreten des Phosphürs in der Umgebung des Phosphorstückes.

Die Existenz des schwarzen Phosphürs ist an die Anwesenheit von überschüssigem Phosphor geknüpft; entfernt man es durch Abgiefsen vom Phosphor, so wird die vorher undurchsichtige Flüssigkeit in wenigen Sekunden wasserklar. Aus diesem Grunde war es auch nicht einwandsfrei möglich, über Art und Zustand des Phosphürs Aufschlufs zu bekommen, insbesondere nicht darüber, ob es in Form von feinsten noch sichtbaren Partikelchen vorliegt, oder ob es sich um eine kolloidale Lösung handelt.

Bringt man die Flüssigkeit vom Orte der Entstehung des schwarzen Körpers unter den entsprechenden Kautelen in ein sofort luftdicht verschlossenes Gefäfs, so sedimentiert sie erst im Laufe vieler Wochen eben erst merklich.

Wie aber einerseits das einmal gebildete Phosphür bei Abwesenheit von Phosphor und Anwesenheit von Luftsauerstoff nicht beständig ist, so kann es andererseits nicht entstehen bei Ausschlufs von Luftsauerstoff. Man mufs mit ängstlicher Sorgfalt vorgehen, wenn man beim Zusammenbringen von Phosphor, Kupfer und Wasser

---

[1] Natürlich mufs dann das ∩-Rohr im Winkelscheitel eine Öffnung für den Zutritt der Luft haben.

kein Phosphür sich bilden sehen will. Ich konnte den gewünschten Erfolg nur dann erzielen, wenn ich das im Wasserstoffstrom reduzierte Kupfer in ausgekochtes und unter Durchleiten von Wasserstoff abgekühltes destilliertes Wasser brachte, dabei mufs Vorkehrung getroffen sein, dafs das reduzierte Kupfer beim Einbringen in das den Phosphor enthaltende Wasser nicht an Luft kommt. In einem speziellen Falle blieb die Flüssigkeit ungefärbt, bis nach 4 Wochen das Gefäfs geöffnet wurde, dann trat nach einigen Stunden die deutliche Schwarzfärbung durch das nunmehr entstandene Phosphür zu Tage. Macht man z. B. den Versuch in der Barometerleere, so zeigt sich sehr rasch in der Umgebung des Phosphors das schwarze Phosphür. Aber dieses bleibt dann bezüglich seiner Menge für die Dauer des Versuchs ungeändert. Offenbar ist das Phosphür unter Mithilfe eines kleinen unvermeidlichen Sauerstoffrestes entstanden.

In die Vorgänge, die verlaufen bis zum Auftreten des Phosphürs, des ersten sichtbaren Anzeichens einer stattgehabten gegenseitigen Einwirkung von Kupfer und Phosphor, ist ein direkter Einblick nicht möglich. Wenn man aber bedenkt, dafs erstens Phosphor + Wasser + Sauerstoff Phosphorsäure, zweitens Kupfer + Wasser + Sauerstoff unter Sauerstoffaktivierung Kupferoxyd gibt, dafs drittens das Phosphür auch auftritt, wenn Kupfer und Phosphor durch eine Diffusionsmembram getrennt sind, so dürfte es wahrscheinlich sein, dafs die unsichtbaren Vorgänge vor dem Auftreten des Phosphürs darin bestehen, dafs die entstandene Phosphorsäure das Kupferoxyd als Phosphat löst, das dann seinerseits in der Umgebung des Phosphorstückes zu Phosphür reduziert wird. (Oben wurde erwähnt, dafs wie das Sulfat auch das Phosphat des Kupfers vom Phosphor reduziert wird.)

Diese letztere Annahme kann experimentell gestützt werden. In den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen wurde der Phosphor in Olivenöl gelöst angewandt. Die Versuchsanordnung zeigt die Fig. 2.

Ein Ring von Phosphoröl schwimmt auf destilliertem Wasser, in welches ein Streifen Kupferblech eintaucht. Der Sauerstoff gelangt zum Phosphor nur auf dem Wege durch das Wasser. Es ist die Vorkehrung getroffen, dafs Wasser und Öl für sich aus dem Gefäfse entfernt werden können.

Nachdem im Laufe einer Woche die ganze wässerige Flüssigkeit durch Bildung des Phosphürs schwarz und undurchsichtig geworden, sich also ein bestimmtes Quantum Phosphür gebildet hat,

entfernt man das Kupferblech, das in der Folge nicht mehr in Verwendung kommt. Die Phosphürlösung wird in ein besonderes Gefäfs gegossen, in dem sich das Phosphür sehr rasch entfärbt. Die so entfärbte Flüssigkeit kommt nun wiederum unter das alte Phosphoröl. Nach Verlauf der üblichen Zeit ist sie wiederum durch Phosphürbildung so undurchsichtig schwarz wie früher geworden. Man kann dies Entfärben an der Luft und Wiederfärben unter der Phosphorlösung oft wiederholen, schliefslich kommt aber ein Moment,

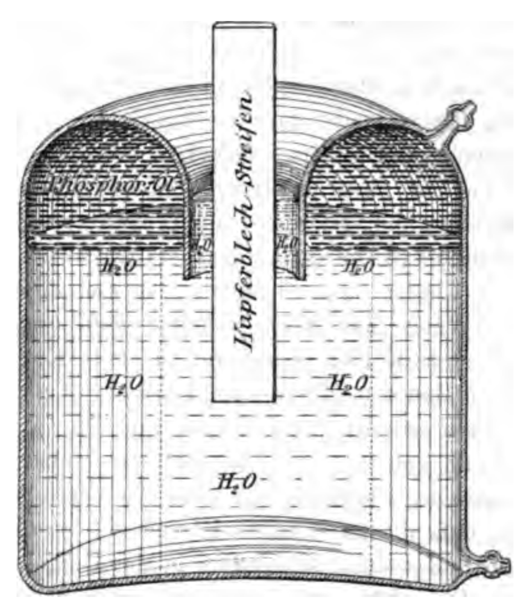


Fig. 2.

wo die an der Luft entfärbte Flüssigkeit sich unter dem Phosphoröl nicht mehr schwärzt. Dann enthält das Öl keinen irgendwie nachweisbaren Phosphor mehr; giefst man etwas frisches Phosphoröl ein, so tritt prompt die Schwarzfärbung auch wieder zu Tage.

Prüft man etwa nach der ersten Schwärzung die Reaktion der wässerigen Flüssigkeit, so ist sie meist für Lakmus neutral. Je öfter man aber die Prozedur Färbung und Entfärbung vorgenommen hat, desto deutlicher wird die saure Reaktion. Schliefslich kann man bei entsprechend grofsen Mengen von Phosphor im Phosphoröl die Säure als Phosphorsäure qualitativ und quantitativ bestimmen.[1]

[1] Ich habe darauf fufsend eine Methode der quantitativen Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl ausgearbeitet, über die ich an anderer Stelle berichten werde.

Durch diese Manipulationen ist also mit einer konstanten Kupfermenge die beliebig gewählte Menge Phosphor des Öls als Phosphorsäure in wässerige Lösung gebracht worden.

Für den Prozefs ist nur die Anwesenheit des Kupfers von unbedingter Notwendigkeit; die chemische Bindung desselben ist gleichgültig, denn sowohl die Unterschichtung des Phosphoröls mit Kupferphosphat- wie mit Kupfersulfatlösung leistet für das Herauswandern des Phosphors als Phosphorsäure in die wässerige Lösung dasselbe.

Die Oxydierung des Phosphürs obiger Versuchsanordnung in getrennten Gefäfsen bedeutet lediglich eine Beschleunigung der Umsetzung des Phosphors zu Phosphorsäure, der schliefsliche Endzustand ist derselbe, wenn man nach einmaliger Bildung des Phosphürs und Entfernung des überschüssigen Kupfers die Versuchsanordnung sich selbst überläfst. Natürlich bleibt während der ganzen Zeit die Flüssigkeit trübe, während die beständige Zunahme der Acidität die fortschreitende Oxydation des Phosphors andeutet. Wenn endlich die Trübung verschwunden ist, ist auch hier das Öl phosphorfrei.

Es sei noch bemerkt, dafs bei gleicher Versuchsanordnung ohne Kupfer nach mehreren Monaten noch keine Phosphorsäure in Wasser nachweisbar war.

Der Vorgang der Lösung des Phosphors besteht demnach darin, dafs das Phosphür unter Aufnahme von Luftsauerstoff sich zu Phosphat oder sonst einer Sauerstoffverbindung löst; wenn die durch Diffusion verbreitete Verbindung auf Phosphor stöfst, entzieht ihr derselbe den Sauerstoff, mit dem er sich selbst oxydiert und in Lösung geht. Dadurch entsteht wiederum Kupferphosphür, das sich abermals in der Zone des Luftsauerstoffs zum Kupferphosphat oxydiert und als solches eine neue Quantität Phosphor aus dem Öl als Phosphorsäure ins Wasser treten läfst etc.

Das Kupferphosphür ist also als intermediärer Sauerstoffüberträger tätig.

Die Figur 3 ist die photographische Wiedergabe eines Versuchs, der die hier geschilderten Verhältnisse gut illustriert. In der linken der beiden kommunizierenden Röhren ist auf Wasser geschichtet Olivenöl mit überschüssigem Phosphor, im rechten metallisches Kupfer. Bis zur Höhe der Öl-Wassergrenze sind beide Röhren

durch Phosphür undurchsichtig, die allmähliche, nach oben zunehmende Aufklärung der Flüssigkeit in dem rechten Rohre (man sieht genau die Maschen des Kupferdrahtnetzes durch) stellt die

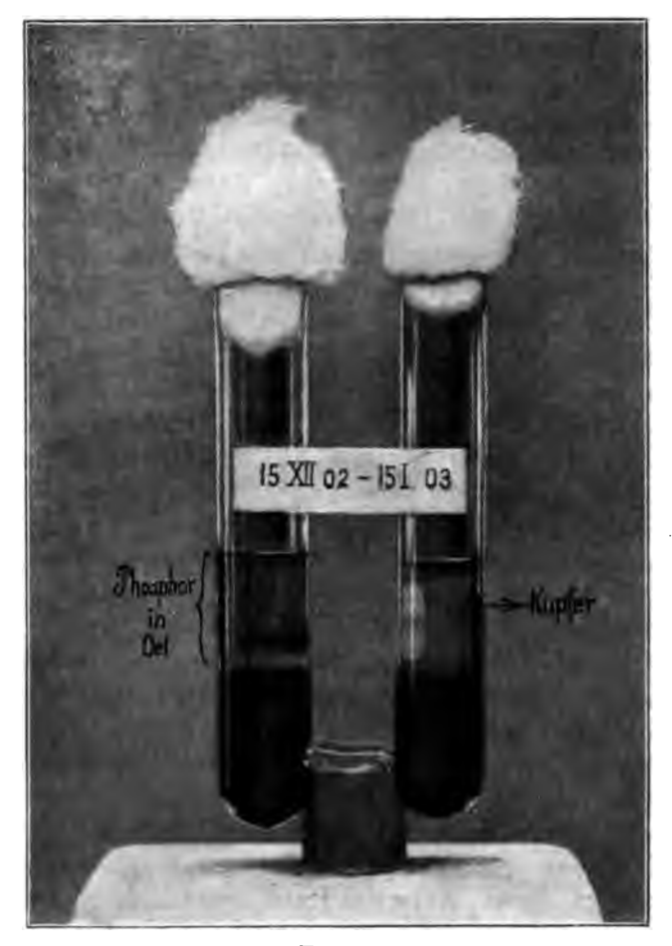


Fig. 3.

Zone der Wirksamkeit des Luftsauerstoffs dar, in der das **Phosphür** zur klaren Phosphatlösung oxydiert wird.

Schlufsfolgerungen.

Die Versuche am System: $P + Cu + H_2O + O_2$ **haben bezüglich der** Phosphoroxydation ergeben, dafs diese **durch eine** einmal gebildete Quantität Kupferphosphür bis zum Ende **unter-**

halten wird. Ob das Phosphür durch Reduktion des Phosphats oder Sulfats entsteht, ist gleichgültig.

Praktisch realisierbar ist der Vorgang nur dann, wenn der Phosphor in öliger Lösung, d. h. durch das Lösungsmittel bedingter geringer Konzentration vorhanden ist. Diese Konzentration kann durch überschüssigen Phosphor im Lösungsmittel konstant erhalten bleiben (Versuch Fig. 462). Liegt der Phosphor in Substanz vor, so bildet die Ablagerung des Phosphürs und schliefslich des metallischen Kupfers ein Hindernis für die Phosphoroxydation, denn diese verläuft nunmehr sehr viel langsamer. Es handelt sich hier aber nur um ein mechanisches Hindernis, das keine Änderung in den prinzipiellen Verlauf des Vorgangs bringt.

Demnach ist das System $P + CuSO_4 + H_2O$ nur ein besonderer Fall des Systems $P + Cu + H_2O + O_2$, von letzterem nur dadurch unterschieden, dafs hier das sauerstoffbeladene Kupfersalz von Anfang an im Überschufs vorhanden ist. Dadurch wird verständlich, warum im ersten System der Prozefs der Phosphoroxydation auch bei Abschlufs von Luftsauerstoff zu stande kommt.

Die Phosphoroxydation im System $P + CuSO_4 + H_2O$ erfolgt mit gröfserer Geschwindigkeit als im System P (in öliger Lösung) $+ Cu + H_2O + O_2$. Dafs die Schwefelsäure für diese Beschleunigung verantwortlich ist, ist wahrscheinlich, aber durch meine Versuche nicht beweisbar. Wenn im System $P + CuSO_4 + H_2O$ alles in oxydierter Form in Lösung vorhandene Kupfer reduziert ist, steht der Prozefs der Phosphoroxydation still, er schreitet aber fort, sowie nunmehr dem Luftsauerstoff der Zutritt gestattet wird. Dies macht es in höchstem Mafse wahrscheinlich, dafs nach völliger Reduktion des Kupfersulfats das System I unter die Bedingungen des Systems II fällt.

Über den möglichen kausalen Zusammenhang zwischen der Bildung des metallischen Kupfers und der Phosphoroxydation haben die Versuche keinen Aufschlufs gebracht.

Leipzig, Pharmakologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1903.

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Über flüssige Krystalle, von O. LEHMANN. (*Ann. Phys.* **2**, 649—705; *Verh. d. deutsch. phys. Ges.* **1900**, 72—76; zwei Vorträge, gehalten im naturw. Verein zu Karlsruhe 1900; *Z. Krystall.* **36**, 278—81.)

Das Verhalten der flüssigen Krystalle, das der Verfasser zusammenfassend bespricht, veranlaſst ihn, von einer Identifizierung des festen und krystallisierten Zustandes abzusehen und für feste Körper die Verschiebungselastizität, für krystallisierte Anisotropie und molekulare Richtkraft als charakteristisch anzusehen. *A. Thiel.*

Struktur der Metalle und binären Legierungen, von WILLIAM CAMPBELL. (Fortsetzung.) (*Journ. Franklin Inst.* **154**, 131—42.)

Krystallinische Struktur wird am schönsten bei langsamer Abkühlung beobachtet. Bei längerem Erhitzen werden Spannungen in den festen Metallen beseitigt, während die Struktur gröber, die Elastizität kleiner wird.

Viele Metalle mischen sich mit einander auch in flüssigem Zustande nur teilweise, z. B. Blei und Zink (vergl. die bekannte Anwendung dieser Erscheinung in der hüttenmännischen Zinkentsilberung — Ref.); es tritt dann die Bildung zweier Schichten ein. Von binären Legierungen lassen sich drei Typen unterscheiden: die beiden Metalle bilden entweder eine eutektische Mischung, oder zwei eutektische Mischungen und eine Verbindung, oder aber die Schmelzpunkte liegen auf einer ohne ausgezeichnete Punkte verlaufenden Kurve und weisen somit auf isomorphe Mischung hin. *A. Thiel.*

Über kolloidale Lösungen, von R. ZSIGMONDY. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 684—87.)

In Gemeinschaft mit H. SIEDENTOPF hat der Verfasser mikroskopisch die einzelnen Teilchen eines durch kolloidales Gold gefärbten Glasfluſses

beobachten können. Die kleinsten gemessenen Dimensionen lagen unter 10^{-5} mm. Die Intensität der Färbung des Glases steigt aufser mit der Konzentration des Goldes auch mit der Feinheit der Verteilung.

Die Bewegung der Teilchen des kolloidal in Flüssigkeiten gelösten Goldes ist um so lebhafter, je kleiner sie sind. *A. Thiel.*

Bemerkungen zu dem Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel“, von W. Hittorf. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 243 bis 245.)

Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren, von Rud. Wegscheider. (*Monatsh. f. Chem.* **23**, 599—668.)

Über Normalelemente, von E. Cohen. Nach Vers. von H. C. Bijl. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 643—45.)

Messungen der elektromotorischen Kraft von Westonelementen mit verschieden konzentrierten Kadmiumamalgamen ergaben bei 25° Konstanz bei Kadmiumgehalten zwischen 9 und 24 %. Der Grund hierfür ist das Vorhandensein eines Gleichgewichts zwischen einem festen Amalgam mit 24 % Kadmium und einem flüssigen von 9 %. Bei steigendem Kadmiumgehalte wächst die Menge des Bodenkörpers auf Kosten der flüssigen Phase, während die Konzentration beider Phasen, mithin auch ihr elektrochemisches Verhalten, unverändert bleibt.

Von festen Amalgamen existieren zwei verschiedene, mit einander begrenzt mischbare Arten. Die Mischungsreihe zeigt bei 25° eine Lücke zwischen 65 und 80 % Kadmium, bei 75° zwischen 67 und 77 %; also auch hier steigt die Mischbarkeit, wie schon anderweitig oft beobachtet, mit der Temperatur. In den Konzentrationsgebieten, in dem die beiden Bodenkörper nebeneinander existieren, herrscht naturgemäfs Konstanz der elektromotorischen Kraft. *A. Thiel.*

Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle, von F. Haber. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 399—406.)

Aus den elektromotorischen Kräften von Amalgamkonzentrationsketten ist auf Einatomigkeit der in Quecksilber gelösten Metalle geschlossen worden. Auch die Annahme einer Verbindung der gelösten Metallatome mit Quecksilber würde mit Rücksicht auf die Fehlergrenzen der Methode den beobachteten Resultaten entsprechen. *A. Thiel.*

Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential, von J. Billitzer. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 638—42.)

Den Punkt der elektrischen Neutralität eines Metalls gegen eine Lösung, die seine Ionen enthält, sucht der Verfasser in der Weise festzulegen, daſs er bestimmt, bei welcher Zusammensetzung des Elektrolyten ein in diesem schwebendes Metallteilchen einem den Elektrolyten durchflieſsenden elektrischen Strome nicht mehr folgt. Er gelangt, indem er diesen Punkt als Nullpunkt für die Potentialmessung zu grunde legt, zu einem Wert für das Potential der $^1/_{10}$-Normalelektrode, der von dem mit Hilfe der Tropfelektrode gemessenen sich um 0.74 Volt unterscheidet.

Eine Entscheidung zwischen den nach den beiden Verfahren ermittelten Werten ist zur Zeit nicht möglich. *A. Thiel.*

Kathodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure, von J. Tafel. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 604—07.)

Der Verfasser hat mit groſsen Elektroden die an verschiedenen Metallen auftretende kathodische Überspannung bei höheren Stromstärken gemessen. *A. Thiel.*

Elektrolyse von Salzgemischen, von Anatole Leduc. (*Compt. rend.* **135**, 395—96.)

Über elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilberprozeſs, von F. Glaser. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 552—58.)

Die Elektrolyse von gesättigter Chlorkaliumlösung an einer Quecksilberkathode, die durch strömendes Quecksilber, das das gebildete Amalgam kontinuierlich verdrängt, gebildet wird, und einer unangreifbaren Anode erfordert eine Zersetzungsspannung von 3.1 Volt, die durch Sättigung des Elektrolyten mit Chlor bis auf 3.5 Volt steigt. Ungünstig wirkt auf die Ausbeute die Gegenwart des gelösten Chlors, welches das Amalgam angreift, günstig wirkt daher Temperaturerhöhung wegen der verminderten Chlorkonzentration. Günstig wirkt auch erhöhte Stromdichte oder die Anwendung eines Diaphragmas. *A. Thiel.*

Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen, von Alfred Coehn. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 591—95.)

Unter Bedingungen, bei denen sich elektrolytisch Natriumamalgam und Ammoniumamalgam bilden, nimmt flüssiges Woodsches Metall, offenbar infolge seines geringen Lösungsvermögens für die fraglichen Kationenbildner, als Kathode kein Natrium oder Ammonium auf.

Durch gemeinsame Elektrolyse von Magnesium- und Nickellösungen wurde eine Nickelmagnesiumlegierung mit 10 % Magnesium erhalten.

A. Thiel.

Über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen, von F. Giesel. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg*; *Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 579—85.)

Eine Einteilung der bis jetzt bekannten radioaktiven Stoffe nach ihrer Wirkungsweise und Besprechung der Hypothesen über das Wesen der Radioaktivität. *A. Thiel.*

Die Ursache und Natur der Radioaktivität, I. Teil, von E. Rutherford und F. Soddy. (*Philos. Mag.* VI, **4**, 370—96.)

Aus dem radioaktiven Thorium haben die Verfasser einen Stoff abscheiden können, dem ein groſser Teil der aktivierender Wirkung zuzuschreiben ist. Die Kenntnis seiner chemischen Eigenschaften ist noch höchst unvollkommen. Anscheinend ist noch ein zweiter radioaktiver Stoff vorhanden, dessen Abscheidung noch nicht gelungen ist.

A. Thiel.

Über „aktivierende" Wirkungen von reduzierenden Substanzen und kolloidalen Edelmetallen, sowie von Alkaloiden und anderen basischen Stoffen auf verschiedene oxydierende Verbindungen, von Ed. Schaer. (*Lieb. Ann.* **323**, 32—82.)

Der Verfasser hat den Einfluſs von Stoffen der obengenannten Art auf die oxydierende Wirkung anorganischer Oxydationsmittel und organischer Peroxyde, welche durch gewisse Farbreaktionen erkannt wurde, untersucht.

Die Annahme, daſs aus einem Oxydationsmittel sich durch Reduktion ein stärker oxydierender Stoff bilden könne, dürfte daher abzuändern sein, daſs die erhöhte Oxydationswirkung nur eine scheinbare ist, das Fortschreiten der Reaktion vielmehr dem Auftreten anderer Reaktionsprodukte zuzuschreiben ist (vergl. Wirkung von Salpetersäure und Königswasser). Dagegen dürfte die angenommene katalytische Beeinflussung eine groſse Rolle spielen. *A. Thiel.*

Anorganische Chemie.

Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von E. Müller, von R. Luther. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 601—04.)

Der Vorgang, der die E.M.K. 1.85 Volt liefert, kann nicht, wie E. Müller (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 425) annimmt, in dem Übergange von Chlor in unterchlorige Säure bestehen, weil man sonst unter Zugrundelegung des experimentell festgestellten Reaktionsgleichgewichtes zwischen Chlor, Wasser, unterchloriger Säure und Salzsäure zu unmöglichen Folgerungen gelangt, sondern vermutlich in dem Übergange von Chlorionen in unterchlorige Säure. *A. Thiel.*

Über das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse, von F. Förster und Erich Müller. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 633—38.)

Während die Verfasser früher annahmen, daſs die Oxydation des Hypochloritions zu Chloration an der Anode in beliebigen Lösungen durch freie unterchlorige Säure hervorgerufen werde, lassen sie das jetzt nur für saure Lösungen gelten und erklären sonst die anodische Chloratbildung durch die Einwirkung entladener Hypochloritanionen auf das Wasser. *A. Thiel.*

Darstellung von Perjodaten, von Ferdinand Roques und August Gerngross. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **16,** 120—21.)

Elektromotorisches Verhalten des Ozons, von R. Luther. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8,** 645—49.)

Bei der Messung der E.M.K. von Platinelektroden, die mit ozonisiertem Sauerstoff beladen waren, wurde beobachtet, daſs vorherige Behandlung mit Wasserstoff das Potential erhöht. Diese auffallende Erscheinung erklärt sich aus der Konzentrationserhöhung des Ozons infolge der Wegnahme eines Teiles des Sauerstoffs.

Ähnliche auffallende Erscheinungen treten öfters bei elektrolytischen Versuchen auf, indem an der Anode Reduktion, an der Kathode Oxydation beobachtet werden kann. Hier dürfte der Zerfall des primären Reaktionsproduktes in ein stärker und ein schwächer oxydiertes Produkt vorliegen. Auſserdem wird zweifellos, wie Bodländer dazu bemerkte, die Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Reaktion erfolgt, entscheidend für die Art des Reaktionsverlaufes sein. *A. Thiel.*

Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen, von Charles J. J. Fox. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41,** 458—82.)

Lösungen von Sulfaten, Nitraten, Chloriden, Bromiden, Rhodaniden und Jodiden lösen Schwefeldioxyd meist reichlicher als Wasser und zwar in der angegebenen Reihenfolge. Die Sulfate lösen am wenigsten, die Löslichkeitsbeeinflussung ist bei ihnen von der Temperatur unabhängig. Der Einfluſs des Kations läſst ebenfalls eine bestimmte Reihenfolge erkennen. Einige Salze vermindern die Löslichkeit. Aus dem Einfluſs der Konzentration des Salzes und der des Schwefeldioxyds im Gasraume wird auf die Bildung von Komplexen der Form $KJ.SO_2$ geschlossen. Reaktionsprodukte derselben Zusammensetzung entstehen bei der Einwirkung gasförmigen Schwefeldioxyds auf die festen Salze. *A. Thiel.*

Die Theorie des Bleikammerprozesses, von Fr. Riedel. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15,** 858—64.)

Anschauungen über den Schwefelsäurekontaktprozeſs, von GUSTAV KEPPELER. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 809—11.)

Die Forderung des Verfassers, daſs ein brauchbarer Kontaktkörper nach der Reduktion durch Schwefeldioxyd durch Sauerstoff wieder rasch oxydiert wird, ist bei katalytischer Wirkungsweise des Kontaktmaterials selbstverständlich. *A. Thiel.*

Über den Arsenwasserstoff, von L. VANINO. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 856—58.)

Die Beobachtung des Verfassers, daſs bei Anwendung von reinem Zinn und Salzsäure die Entwickelung von Arsenwasserstoff aus arseniger Säure durch Zusatz von Platin oder Kupfersulfat begünstigt werde, kann nur insofern richtig sein, als infolge der rascheren Gasentwickelung die ersten nachweisbaren Mengen von Arsenwasserstoff früher beobachtet werden können.

Die Schärfe des Nachweises, d. h. die Entwickelung von Arsenwasserstoff überhaupt aus möglichst kleinen Mengen von Arsenverbindungen muſs im Gegenteil bei Abwesenheit von Metallen, welche die Abscheidung des Wasserstoffs erleichtern, gröſser sein, weil die Übersättigung an Wasserstoff nur günstig wirken kann. *A. Thiel.*

Über die Erstarrungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure, von WALTER FLEMMING. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 427—57.)

Die Geschwindigkeit der Erstarrung mit Säuren versetzter Alkalisilikatlösungen hängt auſser von der Temperatur und der Konzentration an Kieselsäure, deren beider Ansteigen sie erhöht, ab von dem Gehalte der Lösung an Hydroxylionen oder an Wasserstoffionen. Letztere wirken katalytisch beschleunigend, ebenso erstere bei niederer Konzentration, während bei höheren Hydroxylionenkonzentrationen wieder eine Verzögerung eintritt. Die letztere ist vermutlich eine Folge der Rückbildung von Silikat d. h. der Verminderung der Konzentration der Kieselsäure.

A. Thiel.

Über Kieselsäure, Alkali- und Erdalkalisilikate, von E. JORDIS. (Nach Versuchen von E. H. KANTER.) (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 678—84.)

Die Herstellung reiner kolloidaler Kieselsäurelösungen von erheblicher Konzentration ist nicht gelungen. Das Polysilikat $Na_2Si_2O_5$ ist ein Krystalloid, da es dialysierbar ist. *A. Thiel.*

Das Vorkommen der Thorerde im Mineralreiche, von JOHANNES SCHILLING. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 869—82.)

Über den Gips, von PAUL ROHLAND. (*Chem. Ztg.* **26**, 804—06.)

Zusammenfassung unserer Kenntnisse über die Formen, in denen das Calciumsulfat existiert, und ihre Beständigkeitsverhältnisse. *A. Thiel.*

Untersuchungen über das Zinkoxyd, von DE FORCRAND. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, 26—66.)

Die vom Verfasser gegebene Darstellung des Verlaufes der Wasserabgabe des Zinkhydroxyds läfst neben dem Wasserverlust Polymerisation erkennen. Über den tatsächlichen Wert dieser unter den gegebenen Umständen experimentell einwandsfrei kaum zugänglichen Vorgänge scheint der Verfasser etwas zu optimistisch zu urteilen. *A. Thiel.*

Über die Komplexbildung von Quecksilbersalzen. (Nach Versuchen von CL. IMMERWAHR und ZANDER), von R. ABEGG. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 688—90.)

Aus Löslichkeitsversuchen an Merkurisalzen in den gleichionigen Alkalisalzlösungen geht mit grofser Wahrscheinlichkeit die Existenz von komplexen Ionen der Zusammensetzung $HgBr_3'$, HgJ_3' und HgS_2'' hervor.

A. Thiel.

Einflufs von Zug auf die Krystallstruktur des Bleis, von J. C. W. HUMFREY. (*Proc. Royal Soc. London* **70**, 462—64.)

Zerstäubung und Rekrystallisation der Platinmetalle, von L. HOLBORN und F. HENNING. (*Sitzungsber. kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin* **1902**, 936—43.)

Von allen Platinmetallen zeigten nur das Iridium und seine Legierungen schon weit unter seinem Schmelzpunkte sehr beträchtliche Zerstäubung. Dadurch sind die auffallenden Änderungen der thermoelektrischen Wirksamkeit von Platiniridiumlegierungen durch Erhitzen auf Weifsglut völlig erklärt. Die meisten Platinmetalle, auch Gold und Silber erhalten durch hohes Erhitzen deutlich krystallinische Struktur.

A. Thiel.

Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure, von THEODOR DÖRING. (*Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 65—103.)

Bei der Auflösung von „GOLDSCHMIDT-Chrom“ in Salzsäure wurde auch beim Arbeiten unter Luftabschlufs stets die Bildung von Chlorid in vorwiegender Menge neben wenig Chlorür beobachtet.

Zur Aufklärung dieses Vorganges wurde zunächst das Verhalten von Chromchlorürlösungen studiert. Es zeigte sich, dafs der Übergang von Chromchlorür in Chlorid unter Wasserstoffentwickelung in neutraler und verdünnter Lösung nur äufserst langsam erfolgt, dafs jedoch Säurezusatz und gröfsere Konzentration die Geschwindigkeit wesentlich steigert.

Es entsprachen diese Beobachtungen mithin vollkommen den aus der Reaktionsgleichung

$$Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \longrightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$$

sich ergebenden Forderungen (Ref.).

Katalytisch beschleunigt kann diese Umwandlung werden durch die Gegenwart z. B. von Gold- oder Platinmohr (vielleicht einfache Beseitigung der Wasserstoffübersättigung?). Als Katalysator wirkt in derselben Weise eine bei der Auflösung von unreinem Chrom zurückbleibende Siliciumverbindung der Formel $H_2Si_3O_5$ (?), deren Gegenwart die Veranlassung dazu ist, daſs anstatt des zu erwartenden Chromchlorürs sich hauptsächlich Chlorid bildet. *A. Thiel.*

Analytische Chemie.

Calciumkarbonat in der Sättigungsanalyse, von OTTO SCHMATOLLA. (*Apoth. Ztg.* **17**, 601.)

Kalt gefälltes und bei 110° getrocknetes Calciumkarbonat eignet sich nach dem Verfasser als Urtitersubstanz in der Acidimetrie. *A. Thiel.*

Darstellung von titrierten Schwefelsäurelösungen mittels Elektrolyse, von DAUVÉ. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **16**, 65—66.)

Der Verfasser weist mit Recht auf die Unzuverlässigkeit der elektrolytischen Herstellung von Schwefelsäure bestimmten Gehaltes durch Wägung des aus einer Kupfersulfatlösung abgeschiedenen Kupfers hin. *A. Thiel.*

Filtrierpapier als Fehlerquelle in der analytischen Chemie. Festhalten chemischer Substanzen auf dem Papier und der Faser, ungleiche Verteilung auf dem Papier von Lösungen durch Kapillarität, von MANSIER. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **16**, 60—64, 116—20.)

Die bekannte Erscheinung der Absorption mancher Stoffe am Filtrierpapier kann namentlich bei alkalischen Lösungen sehr erheblich sein, sodaſs der Verfasser an eine Salzbildung mit der Cellulose denkt. Die daraus sich ergebenden Vorsichtsmaſsregeln dürften jedem Chemiker geläufig sein. *A. Thiel.*

Über die Aufschlieſsung der Silikate durch Borsäureanhydrid und über eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors im Kryolith, von H. A. WEBER. (Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. 38 Seiten; *Centrbl. f. Mineralogie etc.* **1902**, 504—07.)

Nachweis von Jod und Brom in Gegenwart von Hyposulfiten, von AUGUSTE F. LEUBA. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 298—99.)

Das Hyposulfit wird durch Bleinitrat beseitigt. *A. Thiel.*

Titration des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo und Hydrosulfitlösung, von A. WANGERIN und D. VORLÄNDER. (*Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie* **1**, 439—42.)

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure in löslichen Sulfaten, von YASUJURO NIKAIDO. (*Journ. Am. Chem. Soc,* **24**, 774—78.)

Die Methode beruht auf der geringeren Löslichkeit von Bleisulfat in verdünntem Alkohol gegenüber Bleijodid. Die Titration der löslichen Sulfate wird mit Bleinitrat ausgeführt; Jodkalium dient als Indikator auf überschüssige Bleiionen infolge der Bildung gelben Bleijodids.

Erhebliche Genauigkeit ist bei der relativ schwachen Färbung des Jodids kaum zu erwarten. *A. Thiel.*

Über eine maſsanalytische Bestimmungsmethode des Selens, von K. Friedrich. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 852—56.)

Selen, das in äuſserst feiner Verteilung vorliegen muſs, wird mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht, wobei Selensilber, selenige Säure und Salpetersäure gebildet werden, sodann nach dem Abkühlen und schwachen Ansäuern mit Salpetersäure der Silberüberschuſs nach Volhard zurücktitriert. *A. Thiel.*

Zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniakphosphormolybdats, von Jos. Cézar. (*Bull. de l'Assoc. belge des Chimistes* **16**, 247—53.)

Titrimetrische Bestimmung von Natriumphosphat und Natriumarseniat, von F. R. Dudderidge u. J. S. Hill. (*Pharm. Journ.* [4] **15**, 188.)

Löslichkeit der Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns, von W. R. Lang und C. M. Carson. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1018.)

Von den genannten Sulfiden ist das des Arsens das bei weitem schwerlöslichste; es löst sich in mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure vom spez. Gew. 1.16 selbst in der Wärme nicht, während Antimontrisulfid, noch leichter Zinnsulfür gelöst werden. Hierauf gründet der Verfasser eine Trennungsmethode. *A. Thiel.*

Die Bestimmung des Zinks nach dem Cohnschen Verfahren, von L. L. de Koninck und M. Grandry. (*Bull. de l'Assoc. belge des Chimistes* **16**, 234—39.)

Die Methode von Cohn (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3502), welche in der Fällung des Zinks als $ZnHg(CNS)_4$ und Rücktitration des im Überschusse zugesetzten $K_2Hg(CNS)_4$ nach Volhard besteht, gibt auch bei Gegenwart von $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdots}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ durchaus genaue Resultate. *A. Thiel.*

Über den Kadmiumgehalt der Zinkerze, insbesondere der oberschlesischen, das Verhalten kadmiumhaltiger Zinklegierungen vor dem Lötrohre und die Nachweisung des Kadmiums und des Zinks auf trockenem Wege, von R. Biewend. (*Berg.-Hüttenm. Ztg.* **61**, 401—03.)

Das elegante Verfahren zum Nachweise des Kadmiums besteht in der Verflüchtigung des Metalles im Glasrohre und der Bildung eines Spiegels von metallischem Kadmium an einer geeignet verengten Stelle.

Die Reaktion ist so überaus scharf, dafs noch 0.00025 mg Metall deutlich nachgewiesen werden können. In Legierungen ist somit noch ein Kadmiumgehalt von 0.0001—0.0005 $^0/_0$ zu entdecken! *A. Thiel.*

Notizen über die Bestimmung von Kupfer durch Kaliumpermanganat, von H. A. Guess. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 708—11.)

Das Kupfer wird als Kuprorhodanid gefällt, dieses auf dem Filter durch Natronlauge zersetzt, das ins Filtrat übergegangene Rhodanid in saurer Lösung mit Permanganat titriert.

Die Methode kann unmöglich genaue Resultate geben, da die Oxydation des Rhodans nicht ohne Nebenreaktion verläuft; zudem ist die nebenher entwickelte Blausäure schon früher als äufserst unangenehm empfunden worden. *A. Thiel.*

Die titrimetrische Bestimmung von Bleisalzen, von R. C. Cowley und J. P. Catford. (*Pharm. Journ.* [4] **15**, 149—50.)

Zur Volumetrie des Bleis eignet sich das Oxalat, welches mit Permanganat titriert wird. *A. Thiel.*

Über die quantitative Bestimmung des Eisens, von F. Seiler und A. Verda. (*Chem. Ztg.* **26**, 803—04.)

Zur kolorimetrischen Eisenbestimmung werden die Färbungen der Ferrisalze mit Ferrocyankalium und mit Rhodaniden benutzt.

Die Verfasser zersetzen die durch Zusatz von Rhodanid zu der auf Eisen zu untersuchenden Lösung erhaltene rote Ferrirhodanid-Lösung durch Titration mit Ferrocyankalium bis zur reinen Blaufärbung.

Sollte dann nicht die gewöhnliche Titration mit Permanganat einfacher sein, wenn überhaupt titriert wird? *A. Thiel.*

Apparate und Hilfsmittel.

Apparat zum automatischen Abmessen von Flüssigkeiten, von A. Striebel. (*Chem. Ztg.* **26**, 705.)

Neue Halter für Reagenzgläser, Kochkolben, Glühtiegel u. s. w., von L. Bongardt. (*Chem. Ztg.* **26**, 705.)

Ein neuer Molekulargewichtsbestimmungsapparat, von E. Rogovin. (*Chem. Ztg.* **26**, 732.)

Über einige Laboratoriumsapparate, von P. N. Raikow. (*Chem. Ztg.* **26**, 732—34.)

Titrierapparat mit automatischer Nullpunktseinstellung durch Verschiebung der Bürette, von W. Schmidt. (*Chem. Ztg.* **26**, 734.)

Scheibenkühler System Parobek, von W. Gladbach. (*Chem. Ztg.* **26**, 735.)

Ein neues Aräopyknometer, von P. N. Raikow. (*Chem. Ztg.* **26**, 704.)

Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine, von C. Kippenberger. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 755—58.)

Abänderung des Wiborghkolbens zur kolorimetrischen Schwefelbestimmung, von Heinrich Goeckel und Julius Wolf. (*Chem. Ztg.* **26**, 653.)

Über ein neues Silbervoltameter, von P. Farup. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 569—71.)

Durch Umgeben der Kathode des Silbervoltameters (beim Arbeiten in Cyanidlösung) mit einem den Sauerstoff wegnehmenden Silberblech wird verhindert, dafs sich Silber an der Kathode infolge der depolarisierenden Wirkung herandiffundierenden Luftsauerstoffs auflöst. *A. Thiel.*

Platinschale mit Zuglöchern und Schornstein, von A. Hebebrand. (*Zeitschr. Unters. Nahr.-Genufsm.* **5**, 719—20.)

Röhrchen zur kolorimetrischen Bestimmung der Borsäure, von A. Hebebrand. (*Zeitschr. Unters. Nahr.-Genufsm.* **5**, 721.)

Eine einfache Form des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen, von Ernest Bowman Ludlam. (*Journ. Chem. Soc. London* **81**, 1193—1202.)

Quecksilberwanne für Vorlesungszwecke, von E. Jordis. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 675—76.)

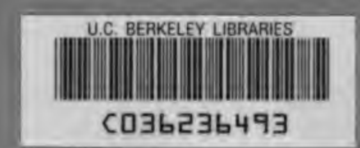
Dreiteiliger Apparat zum Trocknen und Reinigen von Gasen, von Edwin Dowzard. (*Chem. News* **86**, 85.)

Ein neuer Dialysator, von E. Jordis. (*9. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. Würzburg; Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 677—78.)

Extraktionsapparat für auf dem Filter befindliche Niederschläge, von A. Gwiggner. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 882—83.)






U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236493


QD1
Z37
V.35

